This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rötlmeyerstr. 22

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CLI.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1869.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1869.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
v. 151-152
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des CLI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich :

1) Ueber eine neue Bildungsweise der Nitroprusside; von G. Städeler 1

2) Beiträge zur Kenntniſs des Anisaldehyds; von Dr. Arnold Rossel 25

3) Ueber das Diphenyl; von Robert Brönner 50

Ueber die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl; von Prof. A. Bauer und Dr. E. Verson 52

Ueber die Producte der Einwirkung chloriger Säure auf Naphtalin; von Theodor Hermann 63

Ueber die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe; von J. A. Groshans 90

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Erlangen :

I. Ueber einige Derivate des Kreosols; von Max Biechele 104

Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Chloral; von E. Paterno 116

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen; von Adolf Lieben 121

Ueber einige Eigenschaften der Fluorwasserstoffsäure; von G. Gore 128

M644340

Zweites Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratoium zu Greifswald :

60) Ueber die Amine des Xylylalkohols; von Dr. O. Pieper 129

61) Ueber die Zersetzung des Tri- und Bibenzylamins beim Erhitzen; von Dr. L. Brunner 133

62) Ueber die Amine des gechlorten Benzylalkohols; von E. Berlin 137

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Giefsen :

Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen Ursachen; von Alex. Naumann 145

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Erlangen :

II. Untersuchungen über Phloron und Cresol und einige ihrer Derivate; von Albrecht von Rad . . . 158

III. Ueberführung von Harnstoff in Carbaminsäure; von Hans Bunte 181

Ueber condensirte Harnstoffe; von Hugo Schiff 186

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

38) Weitere Mittheilungen über Verbindungen des Zinksulfats mit Ammoniak; von G. Müller, stud. pharm. 213

39) Notiz über Wiederherstellung des salpetersauren Uranoxyds aus dem phosphorsauren Salz und über salpeterphosphorsaures Uranoxyd; von W. Heintz . . 216

40) Einfach-chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak; von L. Bieler, stud. pharm. 223

41) Ueber das Verhalten der Borsäure zum Kupferoxyd und über borsaures Kupferoxyd-Ammoniak; von Emil Pasternack, stud. pharm. 227

42) Ueber borsaures Zinkoxyd-Ammoniak; von E. Büscher, stud. pharm. 234

Ueber die Einwirkung der Säuren auf die Carbylamine; von A. Gautier 239

Synthese der Paramonochlorbenzoësäure; von Carl Müller aus Cassel 244

Neue Bildungsweise der Aethylschwefelsäure; von W. Heufser 249

Ueber das Stickstoffbor; von M. Darmstadt 255

Drittes Heft.

Seite

Untersuchungen über das Trimethylbenzol :

Erste Abhandlung : Ueber das Trimethylbenzol, welches durch Einführung eines Methylatoms in das Xylol entsteht; von Rud. Fittig und Karl Laubinger 257

Zweite Abhandlung : Ueber das Trimethylbenzol, welches durch successive Einführung von zwei Methylatomen in das Toluol entsteht; von Rud. Fittig und Paul Jannasch . . 283

Dritte Abhandlung : Ueber das im Steinkohlentheer enthaltene Trimethylbenzol; von Rud. Fittig und B. Wackenroder 292

Neue Untersuchungen über den Gährungs-Propylalkohol; von G. Chancel 298

Ueber die Aether des Gährungs-Propylalkohols; von Demselben 304

Ueber die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber; von A. Rundspaden 306

Ueber chlorige Säure; von Moritz Brandau 340

Leichte Darstellung von chlorsaurem Baryum; von Demselben 361

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :

63) Ueber die Bromsubstitutionsproducte des Dibenzyls; von L. Marquardt 362

64) Ueber einige Zersetzungen des Tribenzylamins; von William Rhode 366

Ueber die Aequivalentbestimmung des Albumins; von A. Fuchs in Warschau 372

Vorkommen des Laurits im Platinerz von Oregon 374

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLI. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

1) Ueber eine neue Bildungsweise der Nitroprusside;

von *G. Städeler.*

Vermischt man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium, so entsteht bekanntlich ein orangefarbener Niederschlag, der sich in überschüssigem Cyankalium beim Erwärmen unter Bildung von Ferrocyankalium auflöst. Kommt der Niederschlag mit Luft in Berührung, so absorbirt er mit grofser Begierde Sauerstoff, wodurch er sofort schmutziggrün und schliefslich schwarzblau wird. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es unmöglich, die Zusammensetzung der Verbindung durch Gewichtsanalyse zu bestimmen, und was wir darüber wissen, verdanken wir Fresenius, der die Zusammensetzung durch ein mafsanalytisches Verfahren zu ermitteln suchte. Fresenius*) vermischte die Lösung des Eisenoxydulsalzes, deren Gehalt bekannt war, bei Luftabschlufs

*) Diese Annalen CVI, 210.

mit einer ebenfalls bekannten, aber zur Fällung nicht ausreichenden Menge Cyankalium, und ermittelte dann im Filtrat durch Titriren mit Chamäleon das unverändert gebliebene Eisensalz. Indem dieses von der angewandten Menge abgezogen wurde, ergab sich die Quantität des Eisensalzes, welches mit dem Cyankalium in Reaction getreten war.

Auf diese Weise fand Fresenius, dafs zur Fällung von 1 Aeq. Eisenoxydulsalz stets mehr als 1 Aeq. Cyankalium nöthig ist, dafs die Zusammensetzung des Niederschlags aber wechselt, und dafs derselbe um so reicher an Eisen und ärmer an Kalium ist, je gröfser die Menge des Eisensalzes im Verhältnifs zum angewandten Cyankalium war. Fresenius schlofs hieraus, dafs der Niederschlag nur Eisencyanür sei, verunreinigt durch mehr oder weniger mit niedergerissenes Cyankalium.

Man kann die Beobachtung von Fresenius aber auch anders interpretiren. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dafs sich zunächst eine bestimmte Verbindung von Eisencyanür mit Cyankalium bildet, und dafs diese, in Berührung mit einem grofsen Ueberschufs von Eisensalz, einen Theil ihres Kaliums gegen Eisen auswechselt. Von dieser Ansicht ausgehend habe ich zur Ermittelung der Zusammensetzung des Niederschlags neue mafsanalytische Versuche angestellt, und dabei die Menge des Cyankaliums festzustellen gesucht, welche zur vollständigen Fällung einer bestimmten Eisenoxydulsalzmenge erforderlich ist.

Zu den Versuchen wurden Kölbchen benutzt, die nach Einfüllung der Eisenlösung mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen wurden. Durch den Kork waren zwei Gasleitungsröhren gesteckt, von denen die eine bis zum Boden des Kölbchens reichte. Durch diese Röhren wurde ein Wasserstoffstrom geleitet, theils um die atmosphärische Luft auszutreiben, theils um die Flüssigkeit während des Versuchs

in beständigem Aufwallen zu erhalten. Das zum Ableiten des Gases bestimmte Rohr wurde mit Wasser abgesperrt. Durch die dritte Oeffnung des Korkes war ein ebenfalls bis auf den Boden reichendes Trichterrohr gesteckt, durch welches aus einer engen, in $^1/_{10}$ CC. getheilten Burette die zur Fällung nöthige Menge Cyankaliumlösung eingetropft wurde.

Als Eisensalze wandte ich schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul-Kali nnd schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon an. Zu jedem Versuche wurden 1 bis 2 Grm. dieser Salze genommen, und zwar in der 10- bis 20fachen Menge Wasser gelöst.

Die Cyankaliumlösungen enthielten zwischen 0,04 und 0,05 Grm. reines Cyankalium im Cubikcentimeter. Der Gehalt war durch Fällen mit salpetersaurem Silber und Wägen des Cyansilbers festgestellt worden.

Nachdem die zur Fällung der Eisensalze nöthige Menge Cyankaliumlösung approximativ ermittelt war, wurden die Versuche so oft wiederholt und jedesmal $^1/_{10}$ CC. Cyankaliumlösung mehr zugesetzt, bis die vom Niederschlage rasch abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Eisenreaction mehr zeigte, oder doch nur noch schwach grünlich gefärbt wurde.

Es ergab sich dabei in sechs Versuchsreihen folgendes Aequivalentverhältnifs zwischen Eisensalz und verbrauchtem Cyankalium:

1 Aeq.	$FeO.SO_3$	bedarf zur Fällung			1,255	Aeq.	KCy.
1 „	desselben Salzes	„	„	„	1,3	„	„
1 „	$FeO.SO_3+KO.SO_3$	„	„	„	1,288	„	„
1 „	desselben Salzes	„	„	„	1,35	„	„
1 „	$FeO.SO_3+AmO.SO_3$	„	„	„	1,338	„	„
1 „	desselben Salzes	„	„	„	1,35	„	„

Berechnet man hieraus den Mittelwerth, so erhält man 1 Aeq. Eisenoxydulsalz auf 1,3135 Aeq. Cyankalium, oder in

annähernd ganzen Zahlen 3 : 3,94 oder 4 : 5,25, wofür 3 : 4 oder 4 : 5 zu setzen wären.

Ich habe nun beobachtet, dafs, wenn sehr stark verdünnte Eisenoxydulsalzlösungen tropfenweise mit verdünnter Cyankaliumlösung vermischt werden, kein orangefarbener Niederschlag mehr entsteht, sondern nur eine intensiv gelbe Färbung, die auf Zusatz von etwas mehr Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium rasch wieder verschwindet. Es folgt hieraus, dafs gegen Ende der Fällung der Eisenoxydulsalze durch Cyankalium stets etwas mehr von letzterem Salz verbraucht werden mufs, als zur Ueberführung des Eisenoxyduls in den orangefarbenen Niederschlag nothwendig ist, und es hat deshalb die gröfsere Wahrscheinlichkeit, dafs die fragliche Zersetzung nicht in dem Aequivalentverhältnifs 3 : 4, sondern 4 : 5 vor sich geht:

$$4\,(FeO.SO_3) + 5\,KCy = 4\,(KO.SO_3) + Fe_4Cy_5K.$$

Der orangefarbene Niederschlag würde also die Zusammensetzung $Fe_4Cy_5K = Fe_2Cy_5K$ haben.

Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, habe ich es versucht, den Niederschlag in Nitroprussidkalium überzuführen, indem ich ihn mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali erhitzte. War die Formel richtig, drückte sie mindestens das richtige Atomverhältnifs aus, so konnte die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen, es konnten Nitroprussidkalium und Eisenoxydul entstehen:

$$Fe_2Cy_5K + NO.OK = FeO + Fe(NO)Cy_5K_2.$$

In der That ging die beabsichtigte Zersetzung mit grofser Leichtigkeit vor sich; nur nahm man während des Kochens deutlich die Entwickelung von Ammoniak wahr, und das Eisen wurde nicht als Oxydul, sondern als Oxyd abgeschieden. Die davon abfiltrirte völlig neutral reagirende Lösung war so reich an Nitroprussidkalium, dafs sie roth gefärbt erschien, und beim

Verdampfen derselben, wurde eine reichliche Krystallisation des Nitroprussids erhalten.

Dafs das Eisen nicht der Gleichung gemäfs als Oxydul, sondern unter Ammoniakentwickelung als Oxyd abgeschieden wird, hat, wie ich gefunden habe, seinen Grund darin, dafs sowohl die salpetrigsauren Salze wie auch die Nitroprussside kräftig oxydirend auf das Eisenoxydul einwirken.

Vermischt man eine Eisenvitriollösung mit neutralem salpetrigsaurem Kali, so entsteht zunächst durch gegenseitige Zersetzung eine klare Lösung von salpetrigsaurem Eisenoxydul; ist die Lösung aber concentrirt oder erwärmt man sie, so erfolgt bald eine lebhafte Entwicklung von Stickstoffoxyd, und die ganze Menge des Eisens wird je nach Umständen in der Form von Eisenoxydhydrat oder als basisches Oxydsalz abgeschieden.

Anders verläuft die Reaction, wenn fertig gebildetes Eisenoxydul mit salpetrigsaurem Kali in Berührung kommt, wenn man z. B. die Lösung des Eisenvitriols zuvor mit Alkalien vermischt. Der Niederschlag wird dann auf Zusatz von salpetrigsaurem Kali rasch schmutzig dunkelgrün, und erhitzt man, so tritt Schwärzung durch Bildung von Eisenoxyduloxyd ein, während eine reichliche Entwickelung von Ammoniak wahrgenommen wird. Merkwürdig ist es, dafs in diesem Falle die Oxydation bei der Bildung von Oxyduloxyd stehen bleibt, denn auch bei langem Kochen und Auswaschen des schwarzen Niederschlags ohne Absperrung der Luft fand ich das Verhältnifs zwischen Oxydul und Oxyd nur sehr wenig abweichend von der Zusammensetzung des Magneteisens. Die Reaction läfst sich mithin durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$9\,FeO + NO.OK + 2\,H_2O = NH_3 + KHO + 3\,Fe_2O_3.$$

Noch weit gröfser ist das Oxydationsvermögen der Nitroprusside, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine mit Alkali versetzte Lösung von Nitroprussidkalium oder

Nitroprussidnatrium mit Eisenvitriol vermischt. Man braucht diese Mischung, ohne zu erwärmen, nur einige Augenblicke zu schütteln, so scheidet sich die ganze Menge des zugesetzten Eisens als Eisenoxyd ab, selbst wenn man auf 1 Aeq. des Nitroprussids 3, 4 oder auch mehr Aequivalente des Oxydulsalzes angewandt hat. Auf den hierbei statthabenden Vorgang werde ich später zurückkommen.

Die Richtigkeit der Formel für das orangefarbene Cyaneisenkalium ergiebt sich auch noch weiter aus dem Verhalten desselben gegen Alkalien. Nach der Beobachtung von Fresenius zerfällt es, wenn es bei Luftabschlufs mit Kalilösung gekocht wird, in sich abscheidendes Eisenoxydulhydrat und Ferrocyankalium, was sich durch folgende Gleichung ausdrücken läfst:

$$6\,Fe_2Cy_5K + 14\,KHO = 7\,FeH_2O_2 + 5\,FeCy_3K_4.$$

Möglich ist es übrigens, dafs das Molecul des orangefarbenen Cyaneisenkaliums doppelt so grofs ist, wie die Formel angiebt. Diefs läfst sich durch Versuche nicht ermitteln. Wie so häufig würde sich dann auch in diesem Falle die Zersetzung auf 3 Molecule der Verbindung erstrecken.

Bisher konnte man die Nitroprusside nur durch Einwirkung der Oxydationsstufen des Stickstoffs auf saure Lösungen der Ferro- und Ferridcyanverbindungen darstellen. Wie aus meiner Mittheilung hervorgeht, gelingt bei Anwendung des orangefarbenen Cyaneisenkaliums die Ueberführung in Nitroprussid ebenfalls leicht bei Abwesenheit von Säuren.

Auch wenn man eine ältere Ferrocyankaliumlösung, die durch Einwirkung der Luft gelb und alkalisch geworden, mit salpetrigsaurem Kali vermischt und 24 Stunden stehen läfst oder kurze Zeit erhitzt, nimmt man die Bildung von Nitroprussidkalium, wenn auch nur in kleiner Menge, wahr, während reines, frisch gelöstes Salz, dessen Lösung neutral reagirt

und nur wenig gefärbt ist, unter gleichen Umständen kein Nitroprussid oder doch nur Spuren davon liefert.

Will man das orangefarbene Cyaneisenkalium zur Darstellung der Nitroprusside in gröfserem Mafsstabe benutzen, so ist es selbstverständlich, dafs es am Vortheilhaftesten ist, den Niederschlag durch Aussetzen an die Luft sich zunächst freiwillig oxydiren zu lassen, ehe man ihn mit salpetrigsaurem Kali behandelt.

Gegen die Richtigkeit der von Gerhardt aufgestellten und allgemein für die Nitroprusside angenommenen Formel: $Fe(N\Theta)Cy_5H_2$, sind in neuerer Zeit Zweifel von Hadow und von Weith ausgesprochen worden.

Hadow*) macht gegen die Formel geltend, dafs der Ferridcyanwasserstoff nicht, wie Playfair mitgetheilt und Gerhardt zur Erklärung der Bildung der Nitroprusside angenommen hat, durch Stickstoffoxyd in Nitroprussidwasserstoff übergeführt werde, während dieses der Fall sei, wenn man statt des Stickstoffoxyds aus Stärkmehl und Salpetersäure bereitete salpetrige Säure anwende. Diese Beobachtung führte Hadow zu der Ansicht, dafs in den Nitroprussiden nicht das Radical $N\Theta$, sondern salpetrige Säure (NO_3) enthalten sei, und er glaubte die Richtigkeit seiner Ansicht durch zwei weitere von ihm gemachte Beobachtungen aufser Zweifel zu stellen.

1) entsteht nach Hadow, wenn man zu einer Lösung von Nitroprussidkalium Kalihydrat und Cyanwasserstoff setzt und erhitzt, unter rasch eintretender blafsgelber Färbung Ferridcyankalium und salpetrigsaures Kali, was sich bei Annahme der Hadow'schen Formel durch die Gleichung

*) Diese Annalen CXLI, 125.

$Fe_2(NO_3)Cy_5K_2 + KO.HO + KCy = HO. + KO.NO_3 + Fe_2Cy_6K_3$ ausdrücken läfst, und

2) soll Nitroprussidkalium entstehen, entsprechend der Gleichung: $Fe_2Cy_6K_3 + HgCl + NO_3 = KCl + HgCy + Fe_2(NO_3)Cy_5K_2$, wenn man eine Ferridcyankaliumlösung mit Quecksilberchlorid und Essigsäure vermischt und nach Zufügung von salpetrigsaurem Kali einige Zeit stehen läfst.

Was die erste dieser beiden Beobachtungen anbetrifft, so ist sie entschieden unrichtig. Bei der angegebenen Reaction entsteht keine Spur von Ferridcyankalium, was schon die *blafsgelbliche* Farbe der erhitzten Mischung andeutet, sondern nur Ferrocyankalium, das sich sofort krystallinisch abscheidet, wenn man die Lösung mit etwas Weingeist vermischt. Nach von mir angestellten mafsanalytischen Versuchen, bei denen das zur Zersetzung nöthige Alkali und Cyankalium, sowie das entstandene salpetrigsaure Kali bestimmt wurden, verläuft die Reaction genau nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{Fe(N\Theta)Cy_5K_2}_{\text{Nitroprussid-kalium}} + KCy + 2\,KH\Theta = N\Theta.\Theta K + H_2\Theta + \underbrace{FeCy_6K_4}_{\text{Ferrocyan-kalium.}}$$

Auch die von Hadow angegebene Bildungsweise des Nitroprussidkaliums kann nicht als Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht angeführt werden, da nicht nachgewiesen ist, dafs das Quecksilberchlorid wirklich eine wesentliche Rolle bei der Nitroprussidbildung spielt. In der That bildet sich das Nitroprussid auch bei Abwesenheit von Quecksilberchlorid mit gröfster Leichtigkeit, wenn man die mit salpetrigsaurem Kali vermischte Ferridcyankaliumlösung mit Essigsäure oder besser mit einer verdünnten Mineralsäure, etwa mit Schwefelsäure, ansäuert und einige Zeit stehen läfst oder zum Kochen erhitzt. Im letzten Falle färbt sich die Lösung bald bräunlichroth, und wird die erkaltete Lösung mit Alkali gesättigt*),

*) Freies Alkali verhindert bekanntlich die Nitroprussidreaction; sie

so giebt ein einziger Tropfen dieser Lösung mit Schwefelammonium eine prachtvolle Nitroprussidreaction.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Nitroprussidwasserstoffsäure ein Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ferridcyanwasserstoffsäure ist, und man kann über den chemischen Vorgang kaum in Zweifel sein, wenn man Playfair's Beobachtung über die Bildung der Nitroprusside durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium gebührend berücksichtigt. Playfair*) giebt an, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium nur Anfangs Stickstoffoxyd sich entwickele, dafs dieses später so gut wie vollständig verschwinde, und dafs dann an dessen Stelle eine *reichliche Menge von Cyangas* auftrete.

Die erste Einwirkung der Salpetersäure auf Ferrocyankalium besteht offenbar darin, dafs die Säure in Freiheit gesetzt und zum Theil in Ferridcyanwasserstoff übergeführt, zum Theil vollständig unter Bildung der stets auftretenden braun gefärbten Producte, Oxamid, Kohlensäure u. s. w. zerstört wird, wobei salpetrige Säure sich bildet, die von der Salpetersäure zurückgehalten wird.

Salpetrige Säure kann aber neben Ferrocyanwasserstoffsäure nicht existiren; die letztere, soweit sie noch unzersetzt, wird also durch einen Theil der salpetrigen Säure sofort unter Entwickelung von Stickstoffoxyd und Bildung von Ferridcyanwasserstoff zerstört**):

$$\underbrace{FeCy_6H_4}_{\text{Ferrocyanwasserstoff}} + N\Theta.\Theta H = H_2\Theta + N\Theta + \underbrace{FeCy_6H_3}_{\text{Ferridcyanwasserstoff}}$$

kommt aber sofort zum Vorschein, wenn man etwas zweifachkohlensaures Natron zusetzt.

*) Diese Annalen LXXIV, 318 u. 320.

**) Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man eine kalte, etwa 3procentige Lösung von salpetrigsaurem Kali mit ver-

und indem die noch vorhandene salpetrige Säure auf die Ferridcyanwasserstoffsäure einwirkt, zerfällt diese in Cyan, Wasser und Nitroprussidwasserstoff, was sich in einfachster Form durch folgende Gleichung ausdrücken läfst:

$$\underbrace{FeCy_6H_3}_{\text{Ferridcyan-wasserstoff}} + NO.OH = H_2O + Cy + \underbrace{Fe(NO)Cy_5H_2}_{\text{Nitroprussid-wasserstoff.}}$$

Diese Zersetzungsgleichung ist im Wesentlichen dieselbe, wie die vorhergehende; es tritt hier nur unter den Nebenproducten statt des Nitroxyls (Stickstoffoxyds) die äquivalente Menge Cyan auf. — Diese Erklärung des Zersetzungsvorganges ist eine ganz ungezwungene, und steht in vollständigem Einklange mit den Beobachtungen.

Wie bereits erwähnt, ist aufser von Hadow auch von Weith*) eine Arbeit über die Nitroprusside publicirt worden. Ausgehend von Playfair's Beobachtung, dafs die Nitroprusside beim Kochen mit Alkalien unter Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung von Ferrocyanmetall und salpetrigsaurem

---

dünnter Schwefelsäure vermischt, wobei keine Gasentwickelung eintritt. Setzt man dann einige Tropfen Ferrocyankalium hinzu, so erfolgt sofort heftige Entwickelung von Stickstoffoxyd, und die Lösung wird intensiv gelb durch Bildung von Ferridcyanwasserstoff, während noch kein Nitroprussid gebildet ist. Erhitzt man darauf einige Zeit bis nahe zum Sieden, so wird die Lösung röthlich, und nach erfolgter Abkühlung und Neutralisation wird auf Zusatz von Schwefelammonium intensive Nitroprussidreaction erhalten. — Dieser einfache Versuch ist sehr geeignet, um in Vorlesungen die Bildung der Nitroprusside zu erklären, zumal wenn man als Gegenversuch auch Ferridcyankalium anwendet, wodurch kein Aufbrausen in der angesäuerten Lösung des salpetrigsauren Salzes entsteht.

*) Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich. 1866. — Nachdem die vorliegende Abhandlung geschrieben, erschien Weith's Arbeit in veränderter Form und mit Zusätzen versehen auch in diesen Annalen CXLVII, 312.

Salz zersetzt werden, hat Weith die Quantität dieser Producte zu bestimmen gesucht. Die salpetrige Säure, die sich bei Zersetzung des Nitroprussidnatriums bildete, entsprach nur einem Gehalt von 8,89 bis 9,19 pC. NΘ, während die Gerhardt'sche Formel: $Fe(N\Theta)Cy_5Na_2 + 2H_2\Theta$ 10,07 pC. verlangt. Es betrug ferner das bei dem Kochen ausgeschiedene Eisenoxyd 4,49 bis 5,17 pC., also nahezu $^1/_6$ des Gesammtgehaltes des im Nitoporussidnatrium enthaltenen Eisens. Weith betrachtete nun das als Oxyd abgeschiedene Eisen als im Oxydzustande präexistirend, während er annahm, dafs die übrigen $^5/_6$ im Oxydulzustande in den Nitroprussiden enthalten seien. Auf diese Weise gelangte er für das Nitroprussidnatrium zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}(\overset{''}{F}eCy_6)_5 \\ (N\Theta)_5\overset{'''}{F}eNa_{12}\end{matrix}\right\} + 10\,H_2\Theta,$$

nach welcher der Gehalt dieses Salzes an Nitroxyl 8,72 pC. betragen würde.

Nach Weith's Ansicht sollen also die Nitroprusside wie das Blutlaugensalz Ferrocyan ($\overset{''}{F}eCy_6$) als Radical enthalten, und das Nitroprussidnatrium soll als ein Ferrocyannatrium angesehen werden, in welchem $^3/_{20}$ des Natriums durch ein trivalentes Eisenatom und weitere $^5/_{20}$ durch Nitroxyl vertreten sind.

Abgesehen von der geringen Wahrscheinlichkeit einer solchen Constitution sprechen gegen die Weith'sche Ansicht auch ganz wichtige und nahe liegende Gründe. Zunächst spricht dagegen die Bildung der Nitroprusside aus den Ferrocyaniden; denn es ist Thatsache, dafs diese zuvor in Ferridcyanide übergehen, ehe die Nitroprussidbildung beginnt, und man kann nicht annehmen, dafs das angewandte Oxydationsmittel zunächst das Cyanür in Cyanid verwandele, um es in einem darauf folgenden Procefs wieder zu Cyanür zu reduciren. — Ebenfalls sprechen die Eigenschaften der

Nitroprussside gegen die Annahme, dafs sie Ferrocyan als Radical enthalten. Nach Playfair bewirkt ein Strom von Chlorgas keine Veränderung in der Lösung der Nitroprussidsalze, und Weith selbst hat sich davon überzeugt, dafs, entgegen den Angaben von Cloëz und Guignet, eine angesäuerte Lösung von Nitroprussidnatrium durch Uebermangansäure keine Zersetzung erleidet. Enthielten die Nitropusside Ferrocyan als Radical, so müfsten sie, wie alle anderen Ferrocyanverbindungen und überhaupt wie alle Verbindungen, welche divalentes Eisen enthalten, durch Chlor sowohl wie durch Uebermangansäure in angesäuerter Lösung zersetzt werden. — Endlich spricht auch noch das von mir beobachtete bedeutende Oxydationsvermögen der Nitroprusside gegen das Vorhandensein von Ferrocyan. — Die Bildung der Nitroprusside, ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel und ihr eigenes Oxydationsvermögen stehen also der Annahme von divalentem Eisen in den Nitroprussiden entgegen, und machen es zugleich sehr wahrscheinlich, dafs sie dasselbe als vierwerthiges Element enthalten.

Mufs nach dem Mitgetheilten die Weith'sche Formel für die Nitroprusside auch als unhaltbar angesehen werden, so kann doch auch die Gerhardt'sche Formel nicht richtig sein, vorausgesetzt, dafs das Nitroprussidnatrium wirklich nicht mehr, als die von Weith gefundene Menge von Nitroxyl enthält. Da aber Weith zu dieser Bestimmung das von Feldhaus zur Bestimmung der salpetrigen Säure empfohlene Verfahren benutzt hat, das leicht zu Irrthümern führen kann, so müfste die Analyse wiederholt werden. Schon Saint-Gilles*), der zuerst die Chamäleonlösung zum Titriren der salpetrigen Säure benutzte, machte darauf aufmerksam, dafs, wenn man das Reagens tropfenweise zu der angesäuerten

*) Journ. f. pract. Chemie LXXIII, 470.

Lösung des Nitrits setze, das Ende der Reaction nicht gut zu erkennen sei, weil die Entfärbung gegen die Grenze hin langsamer eintritt, mithin leicht zu wenig Chamäleon zugesetzt, und dann auch zu wenig salpetrige Säure oder Nitroxyl gefunden wird. Saint-Gilles empfahl deshalb, einen Ueberschufs von Chamäleon anzuwenden und diesen nach vollendeter Einwirkung mit Eisenvitriol zurückzutitriren. Die Anwendung von Eisenvitriol ist übrigens unbequem, da Eisenoxydullösungen nicht ohne Zersetzung aufbewahrt werden können. Ich habe deshalb die Methode von Saint-Gilles etwas abgeändert, und namentlich zur Zerstörung des Chamäleonüberschusses nicht Eisenvitriol, sondern Oxalsäure *) angewandt.

---

*) Man kann die Säure als Zehntellösung benutzen; da aber die Oxalsäure schwierig absolut rein zu erhalten ist und aufserdem leicht verwittert, so wende ich in meinem Laboratorium statt der Oxalsäure eine Zehntel-*Oxaliumlösung* an, erhalten durch Auflösen von 12,8 Grm. über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknetem zweifach-oxalsaurem Kali in Wasser und Verdünnen auf 1000 CC.

Für alkalimetrische Bestimmungen sind 10 CC. Zehntel-Oxaliumlösung = 1 CC. Normal-Oxalsäure, während bei der Titrirung der Chamäleonlösung 5 CC. Zehntel-Oxaliumlösung 1 CC. Normal-Oxalsäure oder 0,056 Grm. Eisen oder 0,072 Grm. Eisenoxydul gleichwerthig sind.

Die Schärfe der Bestimmungen läfst nichts zu wünschen übrig. Zur Oxydation von 25 CC. Zehntel-Oxaliumlösung und der entsprechenden Menge, also 2,17 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Kali waren, nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser und 10 CC. concentrirter Schwefelsäure, genau gleiche Mengen, nämlich 51,4 CC. Chamäleonlösung erforderlich.

Das zweifach-oxalsaure Kali: $C_2O_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$, schiefst nach Umständen bald in verwitternden, bald in luftbeständigen Krystallen an. Das verwitternde Salz enthält nach Rammelsberg 1 Aeq. Krystallwasser, während das luftbeständige nach Analysen von Marignac und von Klunge wasserfrei ist. Es bedarf bei mitt-

Wie schon früher erwähnt, zersetzen sich nach meiner Beobachtung die Nitroprusside, wenn ihre mit Cyankalium und freiem Alkali vermischte Lösung erwärmt wird, ohne Abscheidung von Eisenoxyd unter Bildung von Ferrocyanmetall und salpetrigsaurem Salz. Vermischt man z. B. eine Nitroprussidnatriumlösung mit Cyankalium und Natronhydrat, so erhält man Ferrocyannatrium und Kaliumnitrit, was sich bei Zugrundelegung der Gerhardt'schen Formel durch folgende Gleichung ausdrücken läfst:

$$\underbrace{Fe(NO)Cy_2Na_2}_{\text{Nitroprussidnatrium}} + KCy + 2NaHO = \underbrace{NO.OK}_{\text{Kalium-nitrit}} + H_2O + \underbrace{FeCy_2Na_4}_{\text{Ferrocyan-natrium.}}$$

lerer Temperatur nahezu 20 Theile Wasser zur Lösung. (In den meisten Lehrbüchern findet sich die irrthümliche Angabe, dafs das zweifach-oxalsaure Kali 2 Aeq. Krystallwasser enthalte und in 40 Theilen Wasser löslich sei.)

Will man das zweifach-oxalsaure Kali für die Mafsanalyse benutzen, so hat man darauf zu achten, dafs es nicht vierfach-saures Salz beigemengt enthalte. Die folgende Vorschrift liefert ein tadelfreies Präparat.

Man übergiefst 225 Grm. trockenes kohlensaures Kali mit einem Liter Wasser und trägt allmälig 200 Grm. krystallisirte Oxalsäure ein. Darauf wird bis nahe zum Sieden erhitzt und, wenn nöthig, noch so viel kohlensaures Kali zugefügt, dafs die Lösung deutlich alkalisch reagirt. Zu dieser alkalischen Lösung setzt man noch weitere 200 Grm. von derselben Säure, erhitzt zum Kochen und filtrirt heifs in einen geräumigen Kolben. — Beim langsamen Erkalten können Krystalle mit und ohne Wasser anschiefsen. Man erhitzt deshalb das Filtrat noch einmal bis zur vollständigen Lösung der Krystalle, und schüttelt dann den Kolben, während man ihn durch überfliefsendes Wasser abkühlt.

Das auf diese Weise durch gestörte Krystallisation erhaltene pulverförmige Salz ist wasserfrei. Es wird sofort auf einem Trichter gesammelt, dessen Abfliefsrohr mit einem kleinen Filtrum verstopft ist, durch Waschen mit möglichst wenig kaltem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit und dann ohne Zögern auf einer ziemlich dicken Lage von Fliefspapier ausgebreitet, gepreſst und getrocknet.

Diese Reaction habe ich benutzt, um mit Sicherheit die ganze Menge des Nitroxyls in Nitrit überzuführen.

0,298 Grm. über Schwefelsäure von hygroscopischem Wasser befreites Nitroprussidnatrium, in 50 CC. Wasser gelöst, wurden mit 2 CC. einer Cyankaliumlösung, die im CC. 0,04823 Grm. Cyankalium enthielt, und mit 4 CC. Normal-Natron vermischt und im Wasserbade erhitzt, bis blafsgelbliche Färbung eingetreten war. — Bei Anwendung dieser Verhältnisse enthält die Lösung noch etwas unverändertes Cyankalium und Natronhydrat. — Zu der abgekühlten alkalischen Lösung wurde nach genügender Verdünnung so lange salpetersaures Silber gesetzt, bis der aus Ferrocyansilber und Cyansilber bestehende Niederschlag durch Beimengung von Silberoxyd eine deutlich graue Farbe angenommen hatte. Darauf wurde bis zur Klärung geschüttelt, filtrirt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, und das auf 250 CC. verdünnte Filtrat mit 25 CC. Chamäleonlösung, die aus reinem übermangansaurem Kali bereitet war, und mit 20 CC. Normal-Schwefelsäure versetzt. Nach genügender Einwirkung (mehreren Minuten) war die *völlig klar* gebliebene Lösung durch Chamäleonüberschufs noch roth gefärbt. Dieser wurde durch 5 CC. concentrirte Schwefelsäure und 5 CC. mit gröfster Sorgfalt abgemessene Zehntel-Oxaliumlösung zerstört, und nach eingetretener Entfärbung der Oxalsäureüberschufs mit Chamäleon zurücktitrirt.

10,28 CC. der Chamäleonlösung oxydirten 5 CC. Zehntel-Oxaliumlösung und zeigten dem entsprechend 0,015 Grm. $N\Theta$ an.

Bei dreimaliger Analyse von 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium wurden im Ganzen verbraucht:

30,9 30,9 und 31 CC. Chamäleon.

Davon sind abzuziehen die zur Zerstörung der zugesetzten Oxaliumlösung erforderlichen 10,28 CC. Zur Oxydation der salpetrigen Säure waren also nöthig:

20,62 20,62 und 20,72 CC. Chamäleon.

Es berechnen sich daraus für das Nitroprussidnatrium:

10,1 10,1 und 10,15 pC. $N\Theta$.

Bei den angestellten Versuchen waren 0,65 CC. Cyankaliumlösung und 2 CC. Normal-Natron mehr angewandt worden, als der vorhin mitgetheilten Zersetzungsgleichung entspricht. Ferner mufsten 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium 0,304 Grm. Ferrocyannatrium liefern. Diesen entsprechen 0,422 Grm. krystallisirtes Ferrocyankalium.

Um die analytische Methode auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen, namentlich um zu prüfen, ob das Ferrocyan vollständig durch Silbernitrat gefällt werde, und ob das angewandte Wasser und die Reagentien nicht zersetzend auf die Chamäleonlösung einwirken, habe ich folgenden Gegenversuch gemacht.

0,422 Grm. reines krystallisirtes Ferrocyankalium wurden in 100 CC. Wasser gelöst, 0,65 CC. Cyankaliumlösung und 2 CC. Normal-Natron zugesetzt, und mit salpetersaurem Silber wie früher gefällt. Das auf 250 CC. verdünnte Filtrat färbte sich mit 3 Tropfen Chamäleon rosenroth und die Farbe verschwand nicht auf Zusatz von 20 CC. Normal-Schwefelsäure und 5 CC. concentrirter Schwefelsäure.

Demnach kann das von mir erhaltene analytische Resultat als zuverlässig angesehen werden. Gefunden wurden im Nitroprussidnatrium 10,1 bis 10,15 pC. Nitroxyl, während die Formel $Fe(N\Theta)Cy_5Na_2 + 2H_2\Theta$ 10,07 pC. verlangt. Die Uebereinstimmung ist so vollständig, dafs an der Richtigkeit der Gerhardt'schen Formel nicht mehr gezweifelt werden kann; möglich bleibt es nur, dafs diese Formel, ebenso wie

die gebräuchlichen Formeln anderer Eisencyanverbindungen verdoppelt werden mufs, um zur wahren Moleculgröfse zu gelangen.

Die Lösungen der Nitroprussïde zeichnen sich durch grofse Veränderlichkeit aus. Eine wässerige Lösung des Nitroprussidnatriums z. B. wird nicht nur durch anhaltendes Kochen und durch Einwirkung des Sonnenlichts, sondern auch im Dunkeln ziemlich bald zersetzt, was schon durch den Farbenwechsel deutlich angezeigt wird. Noch weit gröfser ist die Veränderlichkeit bei Gegenwart von freiem Alkali. Vermischt man eine wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium mit nicht mehr als 1 Aeq. Natronhydrat, so läfst sich unmittelbar nach der Mischung noch keine Zersetzung nachweisen, aber die alkalische Lösung wird rasch dunkler, sie wird bräunlich, und schon jetzt hat eine theilweise Umwandlung in Ferrocyan stattgefunden. Weit rascher verläuft der Procefs beim Erwärmen, und erhitzt man bis nahe zum Sieden, so trübt sich die Lösung durch Abscheidung von Eisenoxyd, während eine grofse Menge von Ferrocyannatrium neben salpetrigsaurem Salz nachgewiesen werden kann. Ueberschufs von Natron begünstigt die Zersetzung und macht sie vollständig. Bei hinreichender Concentration der Lösung und genügendem Ueberschufs von Natron findet die Abscheidung von Eisenoxyd auch schon ohne Erwärmen statt, indefs nur langsam, und das Nitroprussid wird nicht vollständig zerstört.

Die Zersetzung, welche das Nitroprussidnatrium durch Natron erleidet, läfst sich ohne Schwierigkeit erklären. Die erste Einwirkung des Natrons besteht offenbar darin, dafs es dem Nitroprussid Nitroxyl entzieht, wodurch salpetrigsaures Natron neben einem Cyaneisennatrium von der Zusammensetzung $FeCy_5Na_3$ entstehen müssen:

$$Fe(NO)Cy_5Na_2 + 2NaHO = NO_2ONa + H_2O + FeCy_5Na_3.$$

Das hier auftretende Cyaneisennatrium ist dem orangefarbenen Cyaneisenkalium (Fe_2Cy_5K) entsprechend zusammengesetzt. Denken wir uns in dieser Verbindung 1 Atom des hier divalent auftretenden Eisens durch die äquivalente Menge, also durch 2 At. Kalium vertreten ($FeCy_5K_3$), so erhalten wir die der Natriumverbindung entsprechende Kaliumverbindung. Man darf voraussetzen, dafs dieses Cyaneisennatrium durch überschüssiges Alkali in ähnlicher Weise zersetzt wird, wie das orangefarbene Cyaneisenkalium, und man hat dann als Endproducte der Reaction Ferrocyannatrium und Eisenoxydulhydrat zu erwarten :

$$6\,FeCy_5Na_3 + 2\,NaHO = FeH_2O_2 + 5\,FeCy_6Na_4.$$

Nun tritt aber das abgeschiedene Eisen nicht in der Form von Oxydul, sondern von Oxyd auf, und dieses hat seinen Grund in dem schon erwähnten Verhalten des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Nitroprussiden und salpetrigsauren Salzen ; Eisenoxydul kann daneben nicht existiren.

Verläuft der Procefs in der von mir angegebenen Weise, so mufs das Nitroprussidnatrium bei der Zersetzung mit Alkalien 4,47 pC. Eisenoxyd liefern, während von Weith 4,49 bis 5,17 pC. gefunden wurden.

Um zu erfahren, welchen Antheil das salpetrigsaure Salz bei der Oxydation des Eisens nimmt, wurden drei Versuche, jeder mit 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium angestellt. Das Salz wurde bei verschiedener Verdünnung mit verschiedenen Quantitäten Natron vermischt und theils im Wasserbade, theils über freiem Feuer erhitzt, bis die Zersetzung vollendet war. Darauf wurde das Eisenoxyd abfiltrirt und in dem alkalischen Filtrate die salpetrige Säure auf gleiche Weise bestimmt, wie früher angegeben ist. Dem Chamäleonverbrauch entsprachen :

10,05 9,95 und 9,78 pC. NO.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dafs das salpetrigsaure Salz, je nach der Concentration der Lösung, dem Ge-

halt an freiem Natron und dem Grad der Erhitzung bald einen wesentlichen, bald auch nur einen ganz untergeordneten oder gar keinen Antheil an der Oxydation nimmt. Immerhin würde aber das salpetrigsaure Salz das Eisenoxydul in der alkalischen Flüssigkeit nur zu Oxyduloxyd oxydiren können, stets nimmt also ein Theil des noch unzersetzten Nitroprussids Antheil an der Oxydation, und man kann sich durch einen Versuch leicht davon überzeugen, dafs das dazu nöthige Nitroprussid bis gegen Ende der Reaction nicht fehlt. Erhitzt man die mit Natron versetzte Nitroprussidlösung nicht bis zur ganz vollständigen Zersetzung, so giebt die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Natriumbicarbonat mit Schwefelammonium noch eine deutliche und selbst intensive Nitroprussidfärbung.

Das Oxydationsvermögen der Nitroprusside in alkalischer Lösung ist sehr bedeutend, aber es ist schwer, dasselbe mit Schärfe zu bestimmen, nicht nur, weil stets die oxydirende Wirkung des entstandenen salpetrigsauren Salzes und die des noch unzersetzten Nitroprussids neben einander zu messen sind, sondern auch deshalb, weil die gröfsere oder geringere Verdünnung der Lösung und die Menge des angewandten Alkali's auf den Verlauf der Reaction von Einflufs sind.

Vermischt man frisch gefälltes Nitroprussideisen $[Fe(N\Theta)Cy_5Fe]$, das man in Wasser aufgeschlämmt hat, bei Abschlufs der Luft mit Natronlauge, so scheidet sich keine Spur von Eisenoxydul, sondern nur Eisenoxyd ab, während sich in der Lösung nach erfolgter Klärung eine grofse Menge von noch unzersetztem Nitroprussid findet. Dasselbe Resultat erhält man auch, wenn man eine Nitroprussidnatriumlösung mit 1 Mol. Eisenvitriol vermischt, und dann sogleich die zur Zersetzung nöthige Menge Natron zusetzt. — Es geht daraus

hervor, dafs das Nitroprussidnatrium mehr als 1 Mol. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln kann.

Vermischt man eine Nitroprussidnatriumlösung bei Abschlufs der Luft mit 2 Mol. Eisenvitriol und der nöthigen Natronmenge, so entsteht beim Schütteln ebenfalls sofort ein rein brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat, auf dem sich bei 24stündigem Stehen der Mischung noch eine Schicht lebhaft rothen Eisenoxyds ablagert. Hat man zuvor einen angefeuchteten Lackmusstreifen in den Hals des verschlossenen Kolbens gehängt, so zeigt die allmälig eintretende Bläuung deutlich die Entwickelung von Ammoniak an. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit läfst sich stets noch etwas unverändertes Nitroprussid nachweisen.

Als die Nitroprussidnatriumlösung mit 3 Mol. Eisenvitriol und Natronlauge vermischt wurde, blieb der Eisenniederschlag auch bei sehr anhaltendem Schütteln dunkelbraun, ein deutliches Zeichen, dafs er Oxyduloxyd beigemengt enthielt.

Um einige Zahlen zur Beurtheilung des Zersetzungsvorganges zu gewinnen, habe ich folgenden Versuch angestellt.

In einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben wurden die Lösungen von 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium, 0,868 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Kali und 10 CC. Normal-Natron vermischt, anhaltend geschüttelt, und zur Klärung 24 Stunden bei Seite gestellt. Die Farbe der Flüssigkeit zeigte noch unzersetztes Nitroprussid an; sie wurde deshalb im Wasserbade erhitzt und dann filtrirt. — Das Gewicht des noch einmal in Salzsäure gelösten und mit Ammoniak gefällten Eisenoxyds betrug 0,164 Grm., während in dem Filtrat bei Anwendung der früher mitgetheilten Methode 0,026732 Grm. = 8,97 pC. Nitroxyl gefunden wurden, die in der Form von salpetrigsaurem Salz vorhanden waren.

Da dem angewandten Eisenoxydulsalz 0,16 Grm. Eisenoxyd entsprechen, so giebt die Bestimmung einen Ueberschufs von 0,004 Grm. Eisenoxyd, der wohl nur von directer Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natron herrühren kann, und da bei dieser Zersetzung 100 Theile Nitroprussidnatrium 4,47 Theile Eisenoxyd liefern, so zeigen jene 0,004 Grm. Eisenoxyd 0,0895 Grm. Nitroprussidnatrium an, die in der Weise zersetzt wurden, dafs sie an der Oxydation des Eisenoxydulsalzes keinen Antheil nehmen konnten. Oxydirend wirkten mithin nur 0,298 — 0,0895 = 0,2085 Grm. Nitroprussidnatrium.

Es enthalten ferner 0,298 Grm. Nitroprussidnatrium 0,0300086 Grm. Nitroxyl, während nach erfolgter Zersetzung durch Eisenoxydul und Natron nur 0,026732 Grm. Nitroxyl gefunden wurden. Der Differenz 0,0032766 Grm. entsprachen 0,007536 Grm. salpetrigsaures Natrium, das zur Oxydation von Eisenoxydul benutzt wurde. Nimmt man zur Vereinfachung der Rechnung an, dafs das salpetrigsaure Natron das Eisenoxydul direct in Oxyd überführe ($6FeO + NNaO_2 + 2H_2O = 3Fe_2O_3 + NaHO + NH_3$), so erstreckt sich die oxydirende Wirkung desselben auf 0,2844 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Kali; der Rest desselben, 0,5836 Grm. des Salzes, wurde also ohne Vermittelung des salpetrigsauren Natrons durch 0,2085 Grm. Nitroprussidnatrium oxydirt, und da jener Salzmenge 0,0968 Grm. Eisenoxydul entsprachen, so ergiebt die weitere Rechnung, dafs das Nitroprussidnatrium 1,92 Mol. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln kann, wofür in runder Zahl 2 Mol. zu setzen wären.

Nach dieser Rechnung würde das Oxydationsvermögen der Nitroprusside, abgesehen von der oxydirenden Wirkung des bei der Zersetzung desselben entstehenden Nitrits, doppelt so grofs sein, als das der Ferridcyanide, und wenn ich dieses bei Berücksichtigung des Bildungsprocesses der Nitro-

prusside auch für richtig halte, so darf doch auf die von mir berechnete Zahl allein kein zu grofses Gewicht gelegt werden, da sie aus einer zu complicirt verlaufenden Zersetzung abgeleitet ist, um ihr volles Vertrauen schenken zu können. Ein genaues Studium der Zersetzungsproducte hätte zur Aufklärung des Vorgangs beitragen können, aber da es ursprünglich nur meine Absicht war, die Nitroprussidbildung aus dem orangefarbenen Cyaneisenkalium zu erklären, aufserdem auch, wie schon erwähnt, scheinbar untergeordnete Momente, namentlich Verdünnung des Nitroprussids, Alkalizusatz u. s. w., auf den Verlauf der Reaction von wesentlichem Einflufs sind, so habe ich mich mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte nicht weiter beschäftigt. Ich will nur anführen, dafs unter den Producten stets Ferrocyannatrium auftritt, dessen Bildung sich aber schon aus der alleinigen Einwirkung von Natron auf das Nitroprussid erklärt, und dafs bei gewissen Verhältnissen von Nitroprussid, Eisensalz und Natron bei richtig getroffener Verdünnung beim Schütteln der Mischung rasch eine völlig farblose Flüssigkeit entstehen kann, die frei von Nitroprussidnatrium ist, und deshalb besonders geeignet scheint, um das Zersetzungsproduct zu isoliren. Aber diese Lösung läfst sich durch Filtration vom ausgeschiedenen Eisenoxyd nicht trennen; in Berührung mit Luft absorbirt sie mit gröfster Begierde Sauerstoff und zersetzt sich sofort unter Abscheidung von Eisenoxyd.

Was die chemische Constitution der Nitroprusside anbetrifft, so schliefse ich mich der schon von Playfair ausgesprochenen Ansicht an, dafs sie von einer bis jetzt unbekannten Eisencyanwasserstoffsäure $FeCy_6H_2$ abgeleitet werden müssen, die man Superferridcyanwasserstoff nennen könnte. Es war von Interesse, eine derartige Superferridcyanverbindung darzustellen, und da bereits Preuss beobachtet hat, dafs das

Ferrocyankalium durch Einwirkung von Jod in Ferridcyankalium übergeht, so habe ich einige Versuche über das weitere Verhalten dieses Salzes gegen Jod angestellt, da, wenn überhaupt Einwirkung stattfand, die Bildung von Superferridcyankalium erwartet werden durfte :

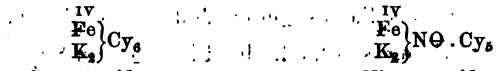
$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Fe}\\K_4\end{matrix}\right\}Cy_6} + J = KJ + \underset{\text{Ferridcyankalium.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\\K_3\end{matrix}\right\}Cy_6}$$

$$\underset{\text{Ferridcyankalium}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\\K_3\end{matrix}\right\}Cy_6} + J = KJ + \underset{\text{Superferridcyankalium.}}{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Fe}\\K_4\end{matrix}\right\}Cy_6}$$

Beim Eintragen von Jod in eine concentrirte Ferridcyankaliumlösung bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur und bei gelindem Erwärmen keine Einwirkung, während, wenn man bis nahe zum Sieden erhitzt, das Jod verschwindet, unter Bildung einer grünbraunen Lösung. Auf Zusatz von Weingeist scheidet sich daraus ein krystallinisches Salz ab, das in Wasser sehr leicht löslich ist, und bei freiwilligem Verdunsten in dunkeln unansehnlichen Krystallen wieder anschliefst. Die concentrirte Lösung hat eine dunkelbraungrüne Farbe, nimmt aber beim Verdünnen die eigenthümliche röthliche oder violette Färbung an, die man an manchen Chromoxydsalzlösungen beobachtet. Die grüne Farbe scheint überhaupt nur von einer Verunreinigung herzurühren, denn sie verschwindet auf Zusatz von Alkali, und kocht man die alkalische Lösung, so verhält sie sich ganz ähnlich, wie eine alkalische Nitroprussidlösung, indem sie unter Abscheidung sehr roth gefärbten Eisenoxyds zersetzt wird.

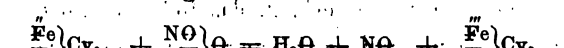
Bildung und Eigenschaften zufolge scheint also diese Verbindung, die ich demnächst einer sorgfältigen Untersuchung unterwerfen werde, das gesuchte Superferridcyankalium zu sein. Denken wir uns darin 1 At. Cyan durch das gleich-

werthige negative Radical Nitroxyl vertreten, so erhalten wir die Formel des Nitroprussidkaliums :

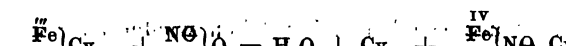


Superferridcyankalium — Nitroprussidkalium.

Nach dieser Formel tritt das Eisen als vierwerthiges Atom in den Nitroprussiden auf, was sich auch als wahrscheinlich herausstellt, wenn man ihr bedeutendes Oxydationsvermögen berücksichtigt, und die Bildung der Ferridcyanwasserstoffsäure und der Ferrocyanwasserstoffsäure, sowie die der Nitroprussidwasserstoffsäure und der Ferridcyanwasserstoffsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure verfolgt. Durch ganz analog verlaufende Processe geht hier das zweiwerthige Eisenatom zunächst in ein dreiwerthiges und schliefslich in ein vierwerthiges über :



Ferrocyanwasserstoff — Ferridcyanwasserstoff.



Ferridcyanwasserstoff — Nitroprussidwasserstoff.

Die Cyanatome oder die Nitroxyl- und Cyanatome haben wir uns in diesen Verbindungen zu Gruppen vereinigt zu denken, die in ihrer Gesammtheit sechswerthig wirken. Ueber die Gröfse der Molecule der in Frage stehenden Körper sind die Ansichten der Chemiker getheilt, denn wir besitzen kein Mittel, um sie mit einiger Sicherheit bestimmen zu können. Aus diesem Grunde habe ich in der vorliegenden Abhandlung die einfachsten Formeln gewählt, durch welche die chemischen Vorgänge sich ausdrücken liefsen.

2) Beiträge zur Kenntnifs des Anisaldehyds;

von Dr. *Arnold Rossel* *).

Nachdem Cahours**) durch Einwirkung von Salpetersäure von etwa 1,2 spec. Gewicht auf Anisöl die Anissäure dargestellt hatte, fand er einige Jahre später***), dafs bei Anwendung einer verdünnteren Säure gleichzeitig der Aldehyd jener Säure entsteht. Er befreite denselben durch Behandlung mit Alkalien von beigemengter Anissäure und reinigte ihn durch fractionirte Destillation. So dargestellt bildet der Anisaldehyd eine schwach bernsteingelbe, mit der Zeit dunkler werdende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,09 spec. Gew. und 253 bis 255° Siedepunkt. Da man unter den Oxydationsproducten des Anisöls durch Salpetersäure neben den genannten Körpern auch Oxalsäure auffand, so erklärte man den Bildungsvorgang durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O}_{\text{Anisöl}} + 6\,O = H_2O + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{C_8H_8O_2}_{\text{Anisaldehyd}}$$

Aufserdem sind noch drei andere Bildungsweisen des Anisaldehyds bekannt geworden. Nach Piria entsteht er bei trockener Destillation einer Mischung von ameisensaurem und anissaurem Salz, nach Cannizzaro und Bertagnini durch Oxydation des Anisalkohols, und Städeler und Wächter beobachteten seine Bildung, jedoch nur in kleiner Menge, bei längerer Einwirkung von zweifach-schwefligsaurem Natron auf reines Anisstearopten. — Die drei letzten Bildungsweisen des Anisaldehyds haben nur theoretisches

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Mai 1868.

**) Diese Annalen XXXV, 312; XLII, 65.

***) Daselbst LVI, 307.

Interesse; um ihn in grōfserer Menge darzustellen, hat man stets die Oxydation des Anisōls durch Salpetersäure gewählt.

Als zweckmäfsige Verhältnisse haben Cannizzaro und Bertagnini*) empfohlen, 1 Vol. Anisōl und 3 Vol. Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht ungefähr eine Stunde lang zu kochen, das schwere ölförmige Product, nachdem es mit kalihaltigem Wasser gewaschen, der Destillation zu unterwerfen, und den im Destillat enthaltenen Anisaldehyd durch Bindung an zweifach-schwefligsaures Natron von den ihn begleitenden Substanzen zu trennen.

Aber auch bei dem angegebenen Verhältnifs ist die Ausbeute an Anisaldehyd eine sehr unsichere. Die erste Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Anisōl scheint darin zu bestehen, dafs nur eine isomere Modification desselben gebildet wird, die, während die Salpetersäure durch Verdampfen von Wasser sich concentrirt, durch Oxydation in Anisaldehyd übergeht. Da aber auch der Anisaldehyd durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure sich leicht weiter zu Anissäure oxydirt, so ist es schwierig, den Punkt zu treffen, wann das Kochen mit Salpetersäure unterbrochen werden mufs, und man darf sagen, dafs die Ausbeute an Anisaldehyd lediglich vom Zufall abhängt. Limpricht**) erhielt z. B., als er Sternanisōl mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. behandelte und das Product mit zweifach-schwefligsaurem Natron schüttelte, keine Aldehydverbindung, sondern das Natronsalz einer eigenthümlichen Säure, die er Anisoïnsäure nannte, und wofür er die Formel $C_{10}H_{18}O_6$ aufstellte. Auch Städeler und Wächter***) erhielten, als sie reines Anisstearopten

*) Diese Annalen XCVIII, 188.

**) Daselbst XCVII, 364.

***) Daselbst CXVI, 161.

und käufliches Anisöl genau nach der Vorschrift von Cannizzaro und Bertagnini behandelten; nur Spuren von Anisaldehyd, während sich bei Behandlung des Productes mit zweifach-schwefligsaurem Natron ebenfalls das Natronsalz einer neuen Säure bildete, das offenbar mit Limpricht's anisoïnsaurem Natron identisch war. Aber es enthielt eine ansehnliche Menge Schwefel, dessen Anwesenheit Limpricht entgangen war. Diese Säure, deren Affinität zu den Basen so bedeutend ist, dafs man ihr Barytsalz ohne Barytverlust aus heifser Salzsäure umkrystallisiren kann, wurde von Städeler wegen des Schwefelgehaltes Thianisoïnsäure genannt, und da sich die Bildung des Natronsalzes aus folgender Gleichung ergiebt:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O}_{\text{Anisstearopten}} + \underbrace{NaH.SO_3}_{\text{zweif.-schwefligs. Natron}} = \underbrace{C_{10}H_{13}NaSO_4}_{\text{thianisoïnsaures Natron,}}$$

ferner auch von Städeler und Wächter nachgewiesen ist, dafs das unveränderte Anisstearopten in Berührung mit zweifach-schwefligsaurem Natron diese Säure nicht bildet, so erscheint die vorhin ausgesprochene Ansicht gerechtfertigt, dafs die erste Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Anisstearopten nur darin besteht, dafs dasselbe in eine isomere Modification*) umgewandelt wird.

Bei der Darstellung der Anissäure durch Oxydation des Anisöls mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ist von Städeler**) die Beobachtung gemacht worden, dafs trotz der heftigen Reaction mit den Dämpfen gleichzeitig Anis-

*) Nimmt man dafür die von Städeler für das Anethol entwickelte Formel an (Journ. f. pract. Chemie CIII, 106), so läfst sich die Constitution der Thianisoïnsäure durch die Formel:

$$O\left\{\begin{matrix} C_6H_4 . C_3H_6 , SO_3 \\ CH_3 \qquad\qquad H \end{matrix}\right\}O \text{ ausdrücken.}$$

**) Journ. f. pract. Chemie CIII, 105.

aldehyd entweicht, und dafs bei Mäfsigung des Processes die Menge desselben in der Weise zunimmt, dafs es den Anschein gewann, es werde sich darauf eine practische Methode zur Darstellung des Anisaldehyds gründen lassen. Herr Professor Städeler hatte die Güte, mir diese Untersuchung zu übertragen, und da es mir gelang, eine ansehnliche Menge Anisaldehyd in völlig reinem Zustande darzustellen, so habe ich die Untersuchung auch auf einige Derivate desselben ausgedehnt.

Nach vielfach abgeänderten Versuchen haben sich zur Darstellung des Aldehyds die folgenden Verhältnisse als sehr zweckmäfsig erwiesen. Arbeitet man in kleinem Mafsstabe, so wendet man am Besten die schon von Städeler angegebene Mischung von 1 Thl. Anisöl, 2 Thle. zweifach-chromsaurem Kali, 3 Thle. concentr. Schwefelsäure und 8 Thle. Wasser an, während, wenn man zu jeder Operation ungefähr 100 Grm. Anisöl benutzen will, die Wassermenge auf 8½ Thle. zu erhöhen ist, damit während der Mischung keine zu grofse Erhitzung und in Folge dessen Verharzung eintritt. Ganz wesentlich hängt immer die Ausbeute von der Leitung der Operation ab; bei gehöriger Sorgfalt werden ungefähr 50 pC. vom Gewicht des Anisöls an Aldehyd gewonnen, während, wenn die Mischung nur einer einfachen Destillation unterworfen wird, die Ausbeute weit geringer ausfällt.

In einem Kolben, der ungefähr das dreifache Volumen der Mischung fassen kann, wird zunächst das zerriebene chromsaure Kali mit der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure übergossen und dann nach vollständigem Erkalten das Anisöl zugesetzt und anhaltend geschüttelt, wobei die Temperatur freiwillig auf 70 bis 80° steigt. Sobald die ruhig vor sich gehende Reaction beendigt ist, was man an der Veränderung der Farbe und der nicht mehr ferner eintretenden freiwilligen Erhitzung erkennt, setzt man so viel Wasser hinzu,

dafs sich das Volumen der Flüssigkeit ungefähr um die Hälfte vergröfsert, und schreitet dann zur Destillation. Da der Anisaldehyd weniger leicht den Wasserdämpfen folgt, wie die meisten ätherischen Oele von ähnlichem Siedepunkt, so läfst man während des lebhaften Siedens durch ein Trichterrohr tropfenweise eben so viel warmes Wasser in den Kolben fliefsen, als überdestillirt, und unterbricht die Destillation, sobald keine Oeltropfen mehr übergehen. Das Destillat wird einige Male rectificirt, und der mit etwas Anisöl gemengte Aldehyd vom mitübergegangenen Wasser getrennt.

Bei dieser Darstellungsweise wird immer gleichzeitig etwas Anissäure gebildet, die gröfstentheils bei dem entstandenen Chromalaun zurückbleibt und beim Erkalten sich abscheidet. Die Ausbeute an Anissäure beträgt durchschnittlich 10 pC. vom Gewicht des Anisöls.

Oxalsäure war unter den Oxydationsproducten nicht nachzuweisen, während das Destillat sehr reich an Essigsäure war. Da die Anissäure ein weiteres Oxydationsproduct des Anisaldehyds ist, so läfst sich die Oxydation des Anisöls und die Bildung des Aldehyds durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O}_{\text{Anisöl}} + 3\,O = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{C_8H_8O_2}_{\text{Anisaldehyd.}}$$

Um den rohen Anisaldehyd von beigemengtem Anisöl zu befreien, habe ich denselben mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron anhaltend geschüttelt, nach etwa 24stündigem Stehen das in Krystallen angeschossene schwefligsaure Anisaldehyd-Natron gesammelt, und durch Pressen zwischen Papier von dem gröfsten Theil des Anisöls (das übrigens nur in kleiner Menge vorhanden war) getrennt. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle wiederholt mit wenig starkem Weingeist zerrieben und gepreſst, und als sie den Geruch nach Anisöl vollständig verloren hatten, in Was-

ser gelöst und mit kohlensaurem Natron zersetzt. Man kann nun den ausgeschiedenen Anisaldehyd mit einer Pipette abheben; in der Regel habe ich es aber vorgezogen, ihn durch Destillation von den beigemengten Salzen zu trennen.

Der vom Wasser möglichst befreite Aldehyd wurde schliefslich für sich destillirt. Die Scala des Thermometers befand sich ganz im Dampf und das Quecksilbergefäfs etwa 5^{mm} über der Flüssigkeit. Etwas über 100° zeigte sich ein gelindes Aufwallen, indem Wasserdämpfe mit wenig Aldehyd entwichen und eine milchige Flüssigkeit überging. Das Thermometer stieg dann rasch, während zuletzt lebhaftes Sieden eintrat, auf 247° und sehr langsam weiter auf 248°. Nachdem die Temperatur constant geworden war, wurde die Vorlage gewechselt. Erst zu Ende der Destillation, als der Boden des Destillationsgefäfses nicht mehr vollständig bedeckt war, stieg die Temperatur, und zwar rasch über 250°, was der Ueberhitzung des Dampfes zuzuschreiben ist. Bis zum Eintreten des constanten Siedepunktes war nur eine kleine Menge des Aldehyds übergegangen, aber von eigenthümlich campherähnlichem Geruch, den das spätere Destillat nicht mehr besafs. Nur das nicht campherähnlich riechende Destillat wurde zu den später beschriebenen Untersuchungen benutzt; es war reiner Anisaldehyd, wie aus der folgenden Analyse hervorgeht.

0,3418 Grm. gaben 0,8838 Kohlensäure und 0,1817 Wasser.

	berechnet		gefunden
8 At. Kohlenstoff	96	70,59	70,52
8 „ Wasserstoff	8	5,88	5,91
2 „ Sauerstoff	32	23,53	23,57
	136	100,00	100,00.

Der reine Anisaldehyd ist eine farblose oder doch nur sehr schwach gelbliche Flüssigkeit von 1,1228 spec. Gewicht bei 18° C., die bei halbjährigem Aufbewahren selbst in nur theilweise gefüllten Gefäfsen die Farbe nicht ändert. Er be-

sitzt ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen und siedet zwischen 247° und 248° bei 739,5^{mm} Druck. Er hat einen eigenthümlichen, schwach aromatischen Geruch und einen brennend gewürzhaften Geschmack. Mit Weingeist und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen, während Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur ungefähr $^2/_{10}$ pC. des Aldehyds auflöst. In heifsem Wasser ist er löslicher. Er besitzt neutrale Reaction, nimmt aber, ebenso wie das Bittermandelöl, in Berührung mit Luft rasch Sauerstoff auf, und breitet man einige Tropfen auf einer Glastafel aus, so erstarren sie durch Bildung von Anissäure ziemlich bald zu einer weifsen festen Masse. Die so erzeugte Säure wurde analysirt.

0,2294 Grm. gaben 0,2599 Kohlensäure und 0,1128 Wasser, übereinstimmend mit der Formel : $C_8H_8O_3$.

	berechnet		gefunden
8 At. Kohlenstoff	96	63,16	63,00
8 „ Wasserstoff	8	5,26	5,46
3 „ Sauerstoff	48	31,58	31,54
	152	100,00	100,00.

Die reine Anissäure färbt sich nicht, wenn sie mit conc. Schwefelsäure übergossen oder erwärmt wird; der Anisaldehyd löst sich dagegen mit carminrother Farbe, und beim Erwärmen wird die Lösung rein violett. Wird nach genügend langer Einwirkung Wasser zugesetzt, so wird die Lösung bräunlich. Sättigt man mit kohlensaurem Baryt, so erhält man ein klares Filtrat, das durch Eisenchlorid eben so wenig gefärbt wird, wie die Lösungen des unveränderten Aldehyds.

Die Untersuchung der Derivate des Anisaldehyds verdanken wir Cahours, Bertagnini und Cannizzaro, und es hat sich dabei ein genauer Anschlufs des Anisaldehyds an das Bittermandelöl herausgestellt.

Schon Cahours*) stellte fest, dafs der Anisaldehyd in

*) Diese Annalen LVI, 307.

demselben Verhältnifs zur Anissäure stehe, wie das Bittermandelöl zur Benzoësäure. Er beobachtete, dafs eben so wie im Bittermandelöl auch im Anisaldehyd ein Wasserstoffatom leicht gegen Halogen ausgewechselt werden kann, und er nahm wahr, dafs trotz der Verschiedenheit im Sauerstoffgehalt beide Aldehyde sich völlig gleich gegen Ammoniak verhalten. Während das Bittermandelöl in Berührung mit Ammoniak in Wasser und Hydrobenzamid zerfällt:

$$\underbrace{3\,C_7H_6O}_{\text{Bittermandelöl}} + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + \underbrace{C_{21}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid,}}$$

liefert der Anisaldehyd bei gleicher Reaction Anishydramid:

$$\underbrace{3\,C_8H_8O_2}_{\text{Anisaldehyd}} + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + \underbrace{C_{24}H_{24}N_2O_3}_{\text{Anishydramid.}}$$

Bertagnini*) verglich diese Körper weiter und fand, dafs, während das Hydrobenzamid durch Erhitzen auf 120° in eine isomere Base, in Amarin, übergeht, das Anishydramid bei derselben Temperatur in das isomere basische Anisin sich verwandelt. Ebenfalls zeigte Bertagnini**) in seiner bekannten Arbeit über die aldehydartigen Körper, dafs der Anisaldehyd wie das Bittermandelöl sich mit den zweifachschwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen vereinigt, und er lieferte in Verbindung mit Cannizzaro***) einen weiteren wichtigen Beitrag zur Kenntnifs dieses Aldehyds durch den Nachweis, dafs derselbe, entsprechend dem Bittermandelöl, durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung in die zugehörige Säure und den zugehörigen Alkohol gespalten wird:

$$\underbrace{2\,C_8H_8O_2}_{\text{Anisaldehyd}} + H_2O = \underbrace{C_8H_8O_3}_{\text{Anissäure}} + \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Anisalkohol.}}$$

*) Diese Annalen LXXXVIII, 127.

**) Daselbst LXXXV, 268.

***) Daselbst XCVIII, 188.

Diese Spaltung war um so überraschender, da der Salicylaldehyd: $C_7H_6O_2$, der wegen seines Sauerstoffgehaltes dem Anisaldehyd näher zu stehen scheint, wie das Bittermandelöl, durch weingeistige Kalilösung nicht in entsprechender Weise zerlegt wird. Aber die Constitution des Salicylaldehyds dürfte noch immer nicht ganz genügend aufgeklärt sein, während wir über die Constitution des Anisaldehyds nicht mehr im Zweifel sind, und nachdem man die nahe Beziehung erkannt hat, in welcher die Anissäure zur Paraoxybenzoësäure steht, hat auch das analoge Verhalten des Anisaldehyds und des Bittermandelöls nichts Auffallendes mehr.

Das Bittermandelöl gehört zu den organischen Körpern, die mit besonderer Sorgfalt nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht worden sind, und da sich unter den zahlreichen Derivaten desselben viele befinden, die von besonderer Wichtigkeit für die Entwickelung der organischen Chemie geworden sind, so schien es mir von Interesse zu sein, noch weiter, als es bisher geschehen ist, die Reactionen des Anisaldehyds mit denen des Bittermandelöls zu vergleichen.

1. *Anisoïn.*

Läfst man auf blausäurehaltiges Bittermandelöl Kalk, Baryt oder weingeistige Kalilösung einwirken, oder behandelt man, nach Zinin*), reines Bittermandelöl mit einer schwachen weingeistigen Cyankaliumlösung, so wird dasselbe bekanntlich durch Vereinigung zweier Molecule in das isomere Benzoïn: $C_{14}H_{12}O_2$, übergeführt, das in farblosen, erst bei 120° schmelzenden Nadeln anschiefst, die weder Geruch noch Geschmack besitzen.

In der Hoffnung, eine entsprechende Modification des Anisaldehyds zu erhalten, habe ich in verdünntem Weingeist

*) Diese Annalen XXXIV, 186.

sehr wenig Cyankalium gelöst, und dann so viel Anisaldehyd zugesetzt, als ohne Trübung der Mischung aufgenommen wurde. Aber selbst nach 3 Monaten war in der schwach gebräunten Flüssigkeit noch keine krystallinische Ausscheidung entstanden. Da auch die Bildung des Benzoïns von Nebenumständen abhängig ist, insofern das Bittermandelöl mitunter sehr rasch und fast vollständig darin umgewandelt wird, in anderen Fällen sich aber die Bildung verzögert und nur partiell erfolgt, so betrachtete ich den Versuch noch nicht als mifsglückt. Ich versetzte die Mischung mit so viel Wasser, dafs schwache Trübung eintrat, und liefs sie unter bisweiligem Umschütteln einige Zeit stehen. Nach wenigen Tagen begann nun die Krystallisation; leider war aber die Ausbeute nicht bedeutend, da der Versuch nur in kleinem Mafsstabe angestellt war, und die vorgerückte Zeit es mir nicht erlaubte, ihn zu wiederholen. Die Krystalle wurden gesammelt, zwischen Papier geprefst und aus siedend gesättigter weingeistiger Lösung umkrystallisirt.

0,1456 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,374 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

Bei Berücksichtigung, dafs nur so wenig Substanz zur Analyse angewandt werden konnte, ergiebt sich eine genügende Uebereinstimmung mit der Formel $C_{16}H_{16}O_4$:

		berechnet		gefunden
16 At.	Kohlenstoff	192	70,59	70,06
16 „	Wasserstoff	16	5,88	6,03
4 „	Sauerstoff	64	23,53	23,91
		272	100,00	100,00.

Der fragliche Körper hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Anisaldehyd, und schon die Bildungsweise spricht dafür, dafs er dazu in demselben Verhältnifs steht, wie das Benzoïn zum Bittermandelöl. Ich nenne ihn deshalb *Anisoïn*. Dieser Name ist allerdings schon für die

zwischen 140 u. 145° schmelzende Modification des Anethols, $C_{10}H_{12}O$, gebraucht worden, indefs dürfte für diese der Name *Anethoïn* mindestens ebenso passend sein, während für den von mir dargestellten Körper der Name Anisoïn kaum zu entbehren ist, theils um seine Abstammung vom Anisaldehyd, theils auch um seine nahe Beziehung zum Benzoïn anzudeuten.

Das Anisoïn, aus weingeistiger Lösung krystallisirt, bildet farblose und geruchlose glänzende Nadeln, die dem Benzoïn zum Verwechseln ähnlich sind, aber schon zwischen 109 u. 110° schmelzen. Es sind sechsseitige Prismen, theils mit gerader Endfläche, theils mit sechsseitiger Pyramide. Von Wasser wird es selbst bei Siedehitze kaum merklich gelöst; in Weingeist und Aether ist es in der Kälte schwer löslich, reichlicher beim Erhitzen, und von siedendem Weingeist wird es in so grofser Menge aufgenommen, dafs die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Uebergiefst man Anisoïn mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich mit ziemlich rasch vorübergehender Röthung zu einer blafsgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb wird. Wird darauf bedeutend stärker erhitzt, so tritt plötzlich prachtvoll purpurrothe Färbung ein. Diese Färbung ist so intensiv und das Verhalten gegen kalte und heifse Schwefelsäure so characteristisch, dafs man dadurch die geringste Spur von Anisoïn mit Sicherheit nachweisen kann.

Das Benzoïn ist die Stammverbindung einer Reihe interessanter Benzoylderivate geworden, von denen, als zunächst entstehend, das Benzil und die Benzilsäure zu nennen sind. Das Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$, erhält man aus dem Benzoïn durch Entziehen zweier Wasserstoffatome, was durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure bewerkstelligt werden kann. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Benzoyl, das man durch Einwirken von Natrium auf Benzoylchlorid erhält. Beide

Körper sind aber nur isomer, denn während das Benzoyl nach Brigel's*) Beobachtung bei 146° schmilzt, schmilzt das Benzil nach Laurent**) schon bei 92°. Die Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$, die in demselben Verhältnifs zum Benzoïn steht, wie die Benzoësäure zum Bittermandelöl, erhielten Liebig***) und Zinin†) durch Einwirkung von heifser weingeistiger Kalilösung auf Benzil oder Benzoïn, wobei während des Bildungsprocesses eine vorübergehend schön blaue Färbung eintrat. Leider fehlte es mir an Material, um die entsprechenden Verbindungen auch aus dem Anisoïn darzustellen. Dafs aber eine der Benzilsäure homologe Anisilsäure, $C_{16}H_{16}O_5$, existirt, dürfte nach dem Verhalten des Anisoïns gegen weingeistige Kalilösung kaum zu bezweifeln sein, indem es sich darin beim Erhitzen ebenfalls mit schön violetter Farbe auflöst, und diese Farbe verschwindet wieder, wenn es mit einem genügenden Kaliüberschufs gekocht wird. Zu dem Versuche wurde weit weniger als ein Centigrm. Anisoïn angewandt; es war mir deshalb nicht möglich, die Säure zu isoliren.

2. *Hydranisoïn, Isohydranisoïn und Desoxyanisoïn.*

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Bittermandelöl erhält man bekanntlich, wenn Natrium zur Wasserstoffentwickelung angewandt wird, Benzylalkohol:

$$\underbrace{C_7H_6O}_{\text{Bittermandelöl}} + H_2 = \underbrace{C_7H_8O}_{\text{Benzylalkohol,}}$$

während, wenn Bittermandelöl in mit Chlorwasserstoff gesättigten Weingeist bei Gegenwart von Zink eingetragen wird,

*) Diese Annalen CXXXV, 171.

**) Daselbst XVII, 91.

***) Daselbst XXV, 25.

†) Daselbst XXXI, 329.

nach Zinin's*) Beobachtung ein in rhombischen Tafeln krystallisirender, bei 130° schmelzender Körper entsteht, der wasserstoffärmer wie der Benzylalkohol ist, und der von Zinin Hydrobenzoïn genannt worden ist:

$$\underbrace{2\,C_7H_8O}_{\text{Bittermandelöl}} + H_2 = \underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Hydrobenzoïn.}}$$

Dieses Hydrobenzoïn scheint in demselben Verhältnifs zum Benzoïn zu stehen, wie der Benzylalkohol zum Bittermandelöl; denn läfst man concentrirte Salpetersäure darauf einwirken, so werden ihm 2 Atome Wasserstoff entzogen, wodurch es in Benzoïn übergeht.

Einen Körper von gleicher Zusammensetzung hat Herrmann**) durch Behandlung von Benzoësäure mit Natriumamalgam erhalten. Dieser krystallisirt aber in feinen Schuppen und schmilzt schon bei 116°. Es existiren also zwei isomere Modificationen des Hydrobenzoïns. Zur Unterscheidung könnte man die von Hermann dargestellte Modification *Isohydrobenzoïn* nennen. — Entsprechende Verbindungen habe ich auch aus dem Anisaldehyd erhalten.

Vermischt man Anisaldehyd mit wenig Wasser und setzt dann flüssiges Natriumamalgam hinzu, so beobachtet man keine Wasserstoffentwickelung und der Aldehyd verwandelt sich in eine gelbliche zähe Masse, die, wenn sie während 24 Stunden häufig unter Zusatz von neuem Quecksilberamalgam geschüttelt wird, allmälig in eine teigähnliche Masse übergeht. Nachdem das Quecksilber entfernt war, wurde dieselbe bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser behandelt. In der alkalischen Flüssigkeit entstand beim Uebersättigen mit Salzsäure keine Fällung. Die gewaschene Masse wurde mit Aether übergossen, worin sich ein ansehnlicher

*) Diese Annalen CXXIII, 125.

**) Daselbst CXXXII, 75.

Theil auflöste, während ein aus zarten Blättchen bestehender krystallinischer Körper zurückblieb, der sehr grofse Aehnlichkeit mit dem Cholesterin hatte. Die davon abfiltrirte ätherische Lösung hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten eine gelbe ölförmige Flüssigkeit, die allmälig krystallinisch erstarrte. Durch wiederholtes Pressen zwischen Papier blieb dieser krystallinische Körper in farblosen zarten Nadeln zurück, während der ölförmige Körper eingesogen wurde. Der Geruch dieses letzteren, der an den des Anisöls erinnerte, zeigte deutlich das Vorhandensein von Anisalkohol. Ich entzog ihn dem Papier mit Aether, aber es gelang mir nicht, ihn genügend rein für die Analyse darzustellen.

1) *Der cholesterinähnliche Körper* wurde aus heifser weingeistiger Lösung umkrystallisirt, wobei er in sehr dünnen glänzenden rhombischen Tafeln anschofs, für welche bei der mikroscopischen Messung Winkel von annähernd 123° und 57° gefunden wurden. Durch Abstumpfung der spitzen Winkel erscheinen häufig auch sechsseitige Tafeln oder prismatische Formen. Ueber Schwefelsäure verändert er sein Gewicht nicht.

I. 0,3153 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,8104 Kohlensäure und 0,1875 Wasser.

II. 0,3103 Grm. gaben 0,7995 Kohlensäure und 0,1871 Wasser.

Diefs führt zu der Formel $C_{16}H_{18}O_4$:

		berechnet		I.	II.
16 At.	Kohlenstoff	192	70,07	70,10	70,27
18 „	Wasserstoff	18	6,57	6,61	6,70
4 „	Sauerstoff	64	23,36	23,29	23,03
		274	100,00	100,00	100,00.

Dieser Körper steht also in demselben Verhältnifs zum Anisaldehyd, wie das Hydrobenzoïn zum Bittermandelöl; ich nenne ihn deshalb *Hydranisoïn :*

$$\underbrace{2\,C_8H_8O_2}_{\text{Anisaldehyd}} + H_2 = \underbrace{C_{16}H_{18}O_4}_{\text{Hydranisoïn.}}$$

Das Hydranisoïn hat auch in der Krystallform Aehnlichkeit mit dem Hydrobenzoïn, aber der Schmelzpunkt liegt wesentlich höher; nach wiederholten Versuchen schmilzt es bei 168° zu einem farblosen Liquidum, das beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Stärker erhitzt zieht es sich an der Wand des Glasröhrchens in die Höhe, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und bildet gelbliche, bald wieder erstarrende Tropfen von eigenthümlich brenzlichem Geruch. Auf Platinblech erhitzt entwickeln sich leicht entzündliche, schwach aromatisch riechende Dämpfe, während es im nicht erhitzten Zustande keinen Geruch besitzt. Ebenfalls ist es geschmacklos. Von kaltem Wasser wird das Hydranisoïn nicht in merklicher Menge gelöst; bei Siedehitze ist es dagegen etwas löslich, scheidet sich aber beim Erkalten gröfstentheils wieder krystallinisch ab. Aehnlich verhält es sich gegen Aether. Von Weingeist wird es in der Kälte wenig, bei Siedehitze reichlich gelöst. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung tritt keine Färbung ein. Uebergiefst man das Hydranisoïn mit concentrirter Schwefelsäure, so werden die Krystalle fast schwarz und lösen sich dann mit vorübergehend blauer Farbe zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die beim Erwärmen nicht in Violett übergeht. Kocht man das Hydranisoïn mit verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali, so entweicht mit den Wasserdämpfen Anisaldehyd und beim Erkalten der gekochten Flüssigkeit scheidet sich Anissäure ab. Ob es, entsprechend dem Hydrobenzoïn, durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in Anisoïn übergeführt wird, ist leider nicht untersucht worden, da die Untersuchung des Hydranisoïns bereits beendigt und das Material erschöpft war, als ich das Anisoïn kennen lernte.

Aber auch ohne Gegenwart von chromsaurem Kali wirkt die verdünnte Schwefelsäure auf das Hydranisoïn ein. Wird es damit gekocht, so wird die Flüssigkeit zuerst milchig, und bald verschwinden die Krystalle, während sich schwach gelbliche Oeltropfen in reichlicher Menge bilden. Ein Geruch ist während der Kochung nicht wahrzunehmen. Beim Erkalten, besonders beim Schütteln, erstarren die Tropfen und verwandeln sich in einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Der so entstandene Körper hat keine Aehnlichkeit mehr mit dem Hydranisoïn. Beim Kochen mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali liefert er zwar ebenfalls Anisaldehyd und Anissäure, aber er ist nicht nur in Weingeist, sondern auch in Aether leicht löslich; aus diesen Lösungen schiefst er beim Verdunsten in büschelförmig verwachsenen Nadeln an, und erhitzt man ihn, so schmilzt er schon bei 95°. Besonders auffallend ist es, dafs der geschmolzene Körper sich auf 20° und noch tiefer abkühlen kann, ohne zu erstarren. Allmälig geht er aber wieder in den krystallinischen Zustand über und zeigt dann denselben Schmelzpunkt, wie vorher. Er reagirte vollkommen neutral.

0,3864 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 1,0573 Kohlensäure und 0,2196 Wasser, was zu der Formel $C_{16}H_{16}O_2$ führt:

		berechnet		gefunden
16 At.	Kohlenstoff	192	75,00	74,63
16 „	Wasserstoff	16	6,25	6,32
3 „	Sauerstoff	48	18,75	19,05
		256	100,00	100,00

Der neue Körper entsteht also aus dem Hydranisoïn in ähnlicher Weise, wie das Saliretin aus dem Saligenin; beim Erhitzen mit verdünnter Säure verliert das Hydranisoïn 1 Mol. Wasser:

$$C_{16}H_{18}O_4 = H_2O + C_{16}H_{16}O_2.$$

Nach dieser Formel steht der Körper in demselben Verhältnifs zum Hydranisoïn, wie das Desoxybenzoïn zum Hydrobenzoïn; man kann ihn deshalb *Desoxyanisoïn* nennen. Bekanntlich hat Zinin*) das Desoxybenzoïn durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoïn erhalten. Er nannte es desoxydirtes Benzoïn, weil er annahm, dafs der sich entwickelnde Wasserstoff dem Benzoïn ein Atom Sauerstoff entziehe :

$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_2}_{\text{Benzoïn}} + H_2 = H_2O + \underbrace{C_{14}H_{12}O}_{\text{Desoxybenzoïn.}}$$

Für wahrscheinlicher halte ich es aber, dafs das Benzoïn durch den nascirenden Wasserstoff zunächst in Hydrobenzoïn übergeführt wird, und dafs dieses dann unter dem Einflufs der Säure in Wasser und Desoxybenzoïn zerfällt :

$$\underbrace{C_{14}H_{14}O_2}_{\text{Hydrobenzoïn}} = H_2O + \underbrace{C_{14}H_{12}O}_{\text{Desoxybenzoïn.}}$$

Bemerkenswerth ist es noch, dafs auch das Desoxybenzoïn, nach Zinin's Angabe, sehr eigenthümliche Erscheinungen bei Bestimmung des Schmelzpunktes zeigt, und dafs derselbe, je nach der Bestimmungsmethode, ganz verschieden ausfallen kann.

2) *Der in Nadeln krystallisirende Körper*, der durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mit Wasser vermischten Anisaldehyd erhalten war, wurde durch Umkrystallisiren aus heifs gesättigter Lösung in verdünntem Weingeist gereinigt, und bildete dann kleine und voluminöse glänzende Prismen, die in siedendem Wasser leichter löslich sind wie das Hydranisoïn. Während des Erkaltens trübt sich die Flüssigkeit milchig, ehe die Krystallisation beginnt. Die Lösung reagirte vollkommen neutral. In Aether und in Weingeist sind die Krystalle leicht löslich. Sie schmelzen bei 110°.

*) Diese Annalen CXXVI, 218.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

I. 0,3125 Grm. gaben 0,8025 Kohlensäure und 0,19 Wasser.

II. 0,3068 Grm. gaben 0,7875 Kohlensäure und 0,181 Wasser, übereinstimmend mit der Formel $C_{16}H_{18}O_4$:

	berechnet		I.	II.
16 At. Kohlenstoff	192	70,07	70,04	70,00
18 „ Wasserstoff	18	6,57	6,76	6,56
4 „ Sauerstoff	64	23,36	23,20	23,44
	274	100,00	100,00	100,00.

Dieser in Nadeln krystallisirende Körper ist somit eine isomere Modification des Hydranisoïns, entsprechend dem Isohydrobenzoïn; ich nenne ihn deshalb *Isohydranisoïn*.

Das Isohydranisoïn ist ebenfalls geschmacklos, besitzt aber einen sehr schwachen, einigermafsen an Anisöl erinnernden Geruch. Uebergiefst man es mit concentrirter Schwefelsäure, so verhält es sich ganz ähnlich wie das Hydranisoïn, nur beobachtet man während der Auflösung nicht so deutlich den blauen Farbenton. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es ebenfalls Desoxyanisoïn, das bei 95° schmilzt. Kocht man es mit verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali, so bilden sich Anisaldehyd und Anissäure, wie es scheint, viel leichter wie aus dem Hydranisoïn. Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich wie dieses; weder in der Kälte noch beim Erhitzen wird Färbung wahrgenommen.

Ich habe die Versuche über die Einwirkung des Natriumamalgams auf Anisaldehyd noch dahin abgeändert, dafs ich beide Körper ohne Gegenwart von Wasser auf einander einwirken liefs. Schüttelt man Anisaldehyd mit flüssigem Quecksilberamalgam, so findet starke Erwärmung statt, und es entsteht eine schmutzig-graue zusammenklebende Masse. Um die Einwirkung zu vollenden, wurde dieselbe mit Wasser zerrieben und noch einige Zeit mit Quecksilberamalgam in Berührung gelassen. Darauf wurde die wässerige alkalische

Lösung abfiltrirt und der vom Quecksilber getrennte klebende harzähnliche Rückstand wie früher behandelt. Er bestand vorwiegend aus Hydranisoïn und weit weniger Isohydranisoïn. Bei einer Operation war aufserdem noch ein aus Weingeist in ziemlich langen gelben Nadeln krystallisirender Körper entstanden, der (vielleicht noch mit etwas Isohydranisoïn verunreinigt) bei 115° schmolz. Die Ausbeute war zu gering, um ihn analysiren zu können.

Eine wesentliche Abweichung des Resultats bei diesen Versuchen bestand darin, dafs die von den genannten Producten abfiltrirte alkalische wässerige Lösung beim Uebersättigen mit Salzsäure eine ansehnliche Menge einer organischen Säure abschied, die durch Bindung an Ammoniak, Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure, und Umkrystallisiren aus siedend gesättigter wässeriger Lösung gereinigt wurde. Sie bildete zarte, bei 175° schmelzende Nadeln, deren heifs gesättigte wässerige Lösung stark sauer reagirte, und die in der Kälte so wenig löslich waren, dafs die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge keine saure Reaction mehr zeigte. In Weingeist und Aether war die Säure leicht löslich.

0,2806 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6505 Kohlensäure und 0,1376 Wasser, was zu der Formel der Anissäure, $C_8H_8O_3$, führt:

	berechnet		gefunden
8 At. Kohlenstoff	96	63,16	63,22
8 „ Wasserstoff	8	5,26	5,45
3 „ Sauerstoff	48	31,58	31,33
	152	100,00	100,00.

Zur Controle stellte ich das Ammoniaksalz dar, und fällte aus diesem mit salpetersaurem Silber das Silbersalz. Nachdem es über Schwefelsäure getrocknet, verlor es bei 100° nicht an Gewicht.

0,2395 Grm. dieses Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0997 = 41,63 pC. metallisches Silber.

Die Formel des anissauren Silbers, $C_8H_7AgO_3$, verlangt 41,70 pC.

Aufserdem habe ich die Löslichkeit der von mir erhaltenen Säure mit der auf gewöhnliche Weise dargestellten Anissäure verglichen. Auch die kalt gesättigte Lösung der letzteren zeigt neutrale Reaction. Die abgemessenen Lösungen wurden mit etwas Kalkwasser versetzt, dann Kohlensäure hineingeleitet, anhaltend gekocht, und die Filtrate zur Trockene verdampft. Aus dem zurückbleibenden, bei 100° getrockneten Kalksalz wurde die Quantität der Säure berechnet. Beide Säuren bedurften bei 18° C. ganz nahe 2500 Thle. Wasser zur Lösung.

Nach diesen Bestimmungen kann kein Zweifel herrschen, dafs die entstandene Säure wirklich Anissäure ist, und diese konnte nur entstehen unter gleichzeitiger Bildung eines sauerstoffärmeren Productes. Dieses zu isoliren ist mir nicht geglückt. Es ist möglich, dafs jener in gelben Nadeln krystallisirende Körper dieses sauerstoffärmere Product war; er entstand aber nur bei einer Operation, und auch da nur in kleiner Menge.

Was die chemische Constitution der von mir erhaltenen neuen Verbindungen anbetrifft, so ist dieselbe unschwer zu entziffern, wenn man dabei die Ansicht des Herrn Professor Städeler über die Constitution des Benzoïns und seiner Abkömmlinge zu Grunde legt. Nach seiner Ansicht stehen dieselben in einfachster Beziehung zu den Körpern aus der Glycolreihe, und leiten sich in gleicher Weise vom Stilben: $C_{14}H_{12}$, ab, wie die letzteren vom Aethylen. In der aromatischen Reihe finden wir 2 Wasserstoffatome des Aethylens durch 2 At. Phenyl vertreten. Wir hätten also folgende correspondirende Verbindungen:

CH_2	$C(C_6H_5)_2$
$\|\|$	$\|\|$
CH_2	CH_2
Aethylen	Stilben

Aethylenoxyd

Desoxybenzoïn

Glycolid

Benzil

Aethylenalkohol

Hydrobenzoïn *)

Glycolaldehyd

Benzoïn

Glycolsäure

Benzilsäure.

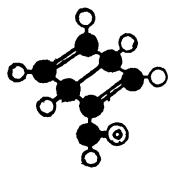
Das Schwefelbenzen, $C_{14}H_{12}S_2$, aus dem man das Stilben gewinnt, wäre demnach als ein schwefelhaltiges Benzoïn, als Thiobenzoïn, zu betrachten, und in gleich einfacher Weise erklärt sich die in der Gruppe vorkommende Isomerie. Diese würde abhängig sein von der Stellung der Phenylatome, vorausgesetzt, dafs man die allgemein angenommene Formel für den Aethylenalkohol als richtig ansieht. Schon vom Stil-

---

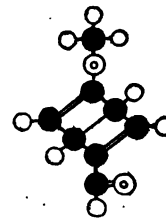
*) Dem Hydrobenzoïn nahe verwandt ist das Benzpinakon, 2 Wasserstoffatome des ersteren sind hier durch 2 Phenylatome vertreten: $\begin{cases} C(C_6H_5)_2 . OH \\ C(C_6H_5)_2 . OH \end{cases}$, und dem entsprechend erhält man für das Pinakon die Formel: $\begin{cases} C(CH_3)_2 . OH \\ C(CH_3)_2 . OH \end{cases}$. Wie Hydrobenzoïn und Hydranisoïn verlieren die Pinakone beim Erhitzen mit verdünnten Säuren 1 Mol. Wasser und gehen in Pinakolïn $O\begin{cases} C(CH_3)_2 \\ | \\ C(CH_3)_2 \end{cases}$ und Benzpinakolin $O\begin{cases} C(C_6H_5)_2 \\ | \\ C(C_6H_5)_2 \end{cases}$ über. Auch entstehen die Pinakone auf gleiche Weise aus den Ketonen, wie Hydrobenzoïn und Hydranisoïn aus Aldehyden. Städeler.

ben sind zwei Modifacationen denkbar, und nimmt man für das Hydrobenzoïn die obige Formel an, so kann man die Zusammensetzung des Isohydrobenzoïns durch die Formel $\left\{\begin{matrix}C(C_6H_5)H\,.\,OH\\C(C_6H_5)H\,.\,OH\end{matrix}\right.$ ausdrücken.

Da nun das Verhältnifs, in welchem die Anisylderivate zu den Benzoylderivaten stehen, darin besteht, dafs ein Wasserstoffatom des Phenyls der letzteren durch ein Atom Methoxyl (OCH_3) vertreten ist, wie es, wenn man **Städeler's** Ansicht über die Structur des Benzolkerns beitritt (Journal für practische Chemie CIII, 105), die folgenden graphischen Formeln für Bittermandelöl und Anisaldehyd ausdrücken:



Bittermandelöl



Anisaldehyd,

so erhält man die Formeln der von mir dargestellten Körper, wenn man in den Formeln der Stilbenreihe die Phenylgruppe (C_6H_5) gegen Methoxyphenyl ($C_6H_4\,.\,OCH_3$) vertauscht. Beispielsweise würde also die Constitution des Anisoïns durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\text{Anisoïn}: \left\{\begin{matrix}C(C_6H_4\,.\,OCH_3)_2\,.\,OH\\COH\end{matrix}\right.$$

Dem entsprechend würden auch die Constitutionsformeln des Hydranisoïns, des Isohydranisoïns, des Desoxyanisoïns und der Anisilsäure, von denen die letztere allerdings noch nicht isolirt ist, an deren Existenz man aber nach dem Verhalten des Anisoïns gegen Kali nicht zweifeln kann, geschrieben werden müssen.

3. *Anishumin.*

Bertagnini*) hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs durch anhaltendes Erhitzen einer Mischung gleicher Aequivalente Chloracetyl und Bittermandelöl auf 120 bis 130° Zimmtsäure entsteht, deren Bildung er durch folgende Gleichung erklärt:

$$\underbrace{C_7H_6O}_{\text{Bittermandelöl}} + \underbrace{C_2H_3ClO}_{\text{Chloracetyl}} = HCl + \underbrace{C_9H_8O_2}_{\text{Zimmtsäure.}}$$

Grofs scheint die Ausbeute übrigens nicht gewesen zu sein, da Bertagnini keine Analyse der Säure mittheilt, und stets entstanden gleichzeitig dunkel gefärbte Producte, um so mehr, je höher die Temperatur stieg. Beim Erhitzen der Mischung auf 200° wurde das Bittermandelöl gröfstentheils in eine dunkele amorphe Substanz verwandelt.

Als ich gleiche Aequivalente Anisaldehyd und Chloracetyl im zugeschmolzenen Glasrohr 24 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzte, erhielt ich eine dickflüssige braune Masse, die noch viel unveränderten Aldehyd enthielt. Sie wurde mit Wasser angerührt und mit Ammoniak extrahirt, das aber nur Essigsäure und Salzsäure auszog. Eine der Zimmtsäure entsprechende Säure war nicht entstanden, denn das bedeutend eingeengte ammoniakalische Filtrat blieb vollkommen klar, als es mit Salzsäure übersättigt wurde.

Zur Wiederholung des Versuchs erhitzte ich eine gleiche Mischung 24 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt stellte nach dem Erkalten eine tief schwarze Masse mit glänzend muscheligem Bruch dar, die sich ohne Schwierigkeit zu Pulver zerreiben liefs. Durch Extraction mit Wasser und Ammoniak wurde ein farbloses Filtrat erhalten, das, nachdem es durch Eindampfen concentrirt war, auf Zusatz von Salzsäure eine

*) Diese Annalen C, 125.

schwerlösliche krystallinische Säure in geringer Menge absetzte, die bei 175° schmolz und alle Eigenschaften der Anissäure besafs. Wahrscheinlich war dieselbe erst aus etwas unverändertem Aldehyd durch Berührung der schwarzen Masse mit Luft entstanden.

Das Hauptproduct der Reaction, der dunkele huminähnliche Stoff, den ich *Anishumin* nenne, ist unlöslich in Wasser, Ammoniak, Natron, Weingeist und Aether. Er wurde nach Behandlung mit diesen Lösungsmitteln über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Bei 100° verlor er nicht merklich an Gewicht.

0,3406 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,968 Kohlensäure und 0,1595 Wasser, wonach sich die Formel $C_{18}H_{14}O_3$ berechnet:

		berechnet		gefunden
18 At.	Kohlenstoff	216	77,70	77,51
14 „	Wasserstoff	14	5,03	5,20
3 „	Sauerstoff	48	17,27	17,29
		278	100,00	100,00.

Ob die berechnete Formel wirklich das Molecul des Anishumins repräsentirt, mufs dahin gestellt bleiben, da es mir nicht gelang, eine Verbindung desselben darzustellen. Im Wesentlichen war aber die zu erwartende Reaction eingetreten, nur bezog sich dieselbe nicht auf 1, sondern auf 2 Molecule Anisaldehyd, und das Product hatte einen Theil seines Wasserstoffs und Sauerstoffs in der Form von Wasser verloren, wie sich aus der folgenden Gleichung ergiebt:

$$\underbrace{2\,C_8H_8O_2}_{\text{Anisaldehyd}} + \underbrace{C_2H_3ClO}_{\text{Chloracetyl}} = HCl + 2\,H_2O + \underbrace{C_{18}H_{14}O_3}_{\text{Anishumin.}}$$

Wenn also auch, meinen Versuchen zufolge, der Anisaldehyd beim Erhitzen mit Chloracetyl keine der Zimmtsäure entsprechende Säure liefert, so zeigt er doch auch in dieser Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Bittermandelöl, denn ohne Zweifel war der huminartige Stoff, den Bertagnini neben

Zimmtsäure aus Bittermandelöl erhielt, das Hauptproduct der Reaction, und es steht zu erwarten, dafs, wenn derselbe analysirt wird, sich eine dem Anishumin entsprechende Zusammensetzung ergeben wird.

Von weiteren Versuchen, die ich zur Vergleichung der Reactionen des Bittermandelöls und des Anisaldehyds angestellt habe, verdient nur noch einer erwähnt zu werden, um so mehr, da er zu einem negativen Resultate führte.

Ich versuchte es nämlich, aus dem Anisaldehyd eine der Mandelsäure entsprechende Säure darzustellen, indem ich denselben, gemischt mit Blausäure, Salzsäure und Wasser, längere Zeit zum gelinden Sieden erhitzte. In einem Falle wandte ich eine ziemlich bedeutende Salzsäuremenge an, im anderen Falle verdünnte ich sehr stark und nahm nur wenig Salzsäure. Als Verdampfungsrückstand blieb bei beiden Versuchen nur bräunlich gefärbter Salmiak zurück; die erwartete Säure war nicht entstanden. Diefs negative Resultat erklärt sich vielleicht aus der geringen Löslichkeit des Anisaldehyds, und es wäre von Interesse gewesen, den Versuch unter Zusatz von Weingeist zu wiederholen. Da aber die gegenwärtige Arbeit zum Abschlufs gebracht werden mufste, so sah ich mich genöthigt, den beabsichtigten Versuch aufzugeben.

Zum Schlusse dieser Mittheilung sei es mir noch erlaubt, gegen Herrn Professor Städeler sowohl für den werthvollen Rath, als auch für die freundliche und wirksame Unterstützung, die er bei Ausführung dieser Arbeit mir stets zu Theil werden liefs, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

---

3) Ueber das Diphenyl;

von *Robert Brönner.*

Bei der Darstellung einer gröfseren Menge reinen Benzols durch Destillation einer Mischung von Benzoësäure und Kalk und Rectification des Productes in ganz gelinder Wärme war ein krystallinischer Körper zurückgeblieben, der mir von Herrn Professor Städeler zur Analyse übergeben wurde.

Er bildete grofse strahlenförmig gruppirte gelbliche Tafeln von schwachem aber angenehmem Rosengeruch, die bei 65° schmolzen, sich nicht in Wasser, leicht in Aether und ebenfalls leicht in siedendem Weingeist lösten. Durch Umkrystallisiren aus heifs gesättigter weingeistiger Lösung liefs sich der Farbstoff entfernen, und der Körper schofs nun in lebhaft irisirenden perlmutterglänzenden Blättchen an, die bei wiederholtem Umkrystallisiren unverändert bei 70°,5 schmolzen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff wurden folgende Resultate erhalten:

0,2315 Grm. gaben 0,794 Kohlensäure und 0,1374 Wasser.

0,395 Grm. gaben 0,231 Wasser.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel $C_{12}H_{10}$:

	berechnet			
12 At. Kohlenstoff	144	93,51	93,54	
10 „ Wasserstoff	10	6,49	6,59	6,50
	154	100,00	100,13.	

Der analysirte Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das von Fittig*) durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol dargestellte Diphenyl. Beide Körper haben auch das gleiche Ansehen, den gleichen Schmelzpunkt, ver-

*) Diese Annalen CXXI, 364; CXXIV, 275; CXXXII, 201.

halten sich gleich gegen Lösungsmittel, und färben sich vorübergehend schwarz, wenn sie zur Darstellung der Nitroverbindung mit rother rauchender Salpetersäure übergossen werden. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dafs der von mir analysirte, als Nebenproduct bei der Benzoldarstellung erhaltene Körper wirklich Diphenyl ist. Zu seiner Bildung zersetzen sich 2 Mol. Benzol im Entstehungsmoment unter Austritt von 1 Mol. Wasserstoff:

$$\underbrace{2\,C_6H_6}_{\text{Benzol}} = H_2 + \underbrace{C_{12}H_{10}}_{\text{Diphenyl.}}$$

Dafs das Benzol bei lebhafter Rothglühhitze diese Zersetzung erleidet, hat schon Berthelot*) beobachtet. Als er Benzoldampf durch ein glühendes Porcellanrohr leitete, erhielt er neben anderen Kohlenwasserstoffen einen krystallinischen, bei 70° schmelzenden Körper, der die Eigenschaften des Diphenyls besafs. Von Interesse ist es, dafs das von mir analysirte Diphenyl bei einer Temperatur entstanden war, die eben hinreichte, um den benzoësauren Kalk zu zersetzen. Im Bildungsmoment scheint also das Benzol viel gröfsere Neigung zu haben, in Diphenyl überzugehen, als wenn es bereits fertig gebildet ist.

Es will mir scheinen, als ob das Diphenyl ein ganz häufig neben Benzol auftretendes Zersetzungsproduct sei. So halte ich z. B. den von Chancel**) als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons erhaltenen, rosenähnlich riechenden Kohlenwasserstoff, der eben so wie das von mir untersuchte Rohproduct bei 65° schmolz, für nichts anderes als ein nicht völlig reines Diphenyl. Chancel fand darin 93,45 bis 93,64 pC. Kohlenstoff und 6,51 bis 6,43 pC. Wasser-

*) Diese Annalen CXLII, 252.

**) Daselbst LXXX, 285.

stoff. Auch der von Pelletier und Walter*) im Fichtenharztheer neben Benzol aufgefundene, in perlmutterglänzenden Lamellen krystallisirende und bei 67° schmelzende Kohlenwasserstoff, den sie Metanaphtalin nannten, dürfte hierher gehören; jedenfalls ist dieſs nach Form, Schmelzpunkt und den mitgetheilten Analysen wahrscheinlich. Man darf dann annehmen, dafs das Diphenyl auch im Steinkohlentheer nicht fehlen wird.

Ueber die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl;

von Prof. *A. Bauer* und Dr. *E. Verson***).

Vor einiger Zeit***) hat einer von uns nachgewiesen, dafs man durch Behandlung des Diamylenbromids ($C_{10}H_{20}Br_2$) mit alkoholischer Kalilösung einen neuen Kohlenwasserstoff erhalten könne, welcher *Rutylen* genannt wurde, und gleichzeitig wurde auch gezeigt, dafs sich dieses Rutylen leicht mit zwei Atomen Brom verbindet und Rutylenbromid ($C_{10}H_{18}Br_2$) bildet, von welchem in der oben citirten Abhandlung Folgendes gesagt wird:

„Das Rutylenbromid wirkt heftig und unter Bildung von Bromsilber auf trockenes essigsaures Silberoxyd ein, eben so wird es rasch von weingeistiger Natronlösung zerlegt, und

*) Diese Annalen XXIII, 153; XXVIII, 301.

**) Aus dem LVIII. Bd. der Sitzungsber. der kaiserl. Academie der Wissenschaften, zweite Abtheilung (Decemberheft, Jahrg. 1868) mitgetheilt.

***) Bauer, Sitzungsber. d. k. Acad. LI [diese Annalen CXXXV, 344].

zwar bildet sich höchst wahrscheinlich bei beiden Processen ein in die Reihe der Terpene gehöriger Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$."

Wir haben diese Versuche neuerdings aufgenommen, und es gelang uns in der That, aus Rutylenbromid durch alkoholische Kalilösung eine etwas gröfsere Menge einer Flüssigkeit zu erhalten, welche einen nahezu constanten Siedepunkt von 156 bis 160° C. zeigte und der Analyse unterworfen Resultate gab, welche ziemlich nahe mit den für die Formel $C_{10}H_{16}$ berechneten übereinstimmten. Allein obgleich wir das erhaltene Product zu wiederholtenmalen der fractionirten Destillation unterwarfen und sowohl mit ganz concentrirter alkoholischer Kalilösung als auch mit Natriummetall in zugeschmolzenen Röhren im Oelbade auf 200 bis 220° erhitzten, so gelang es uns doch nicht, ein völlig reines Product zu erhalten. Namentlich wurde bei allen Verbrennungen, und wir haben deren wohl mehr als dreifsig, mit Substanzen von verschiedener Bereitung vorgenommen, der Wasserstoffgehalt des Productes zu hoch befunden.

Wir können übrigens auch kaum erwarten, genauere Resultate zu erhalten, so lange es uns nicht gelingt, eine etwas gröfsere Menge des Kohlenwasserstoffs zu bereiten, als wir bisher darstellen konnten; denn erstens ist es selbst durch anhaltendes Erhitzen mit Natriummetall kaum möglich, die letzten Spuren von Brom zu entfernen, welche von den bei der Bereitung des Rutylens sowohl, wie bei der Bereitung des Rutylenbromides immer entstehenden Bromsubstitutionsproducten herrühren.

Zweitens verbinden sich die Kohlenwasserstoffe Diamylen und Rutylen, und zwar namentlich der erstere, eben so begierig und unter denselben Umständen mit dem Sauerstoffe der Luft *), wie das gewöhnliche natürliche Terpentinöl. Es

*) Wenn man ganz reines, vollkommen neutrales Diamylen längere

ist daher schwierig, die Rohmaterialien selbst in völlig reinem Zustande zu erhalten, und endlich mufs noch erwähnt werden, dafs bei der Einwirkung von *alkoholischer* Kalilösung auf

---

Zeit in einer lose verkorkten Flasche stehen läfst, so findet man bald, dafs sich der Geruch desselben wesentlich verändert und eigenthümlich ätherisch und terpentinartig wird, während gleichzeitig die Innenfläche des Korkes eine weifslich-gelbe Farbe annimmt, wie wir dieſs bei solchen Korken beobachten, welche zum Verschliefsen der mit Terpentinöl gefüllten Flaschen dienen. Das so veränderte Diamylen zeigt keinen constanten Siedepunkt, reagirt stark sauer und wirkt bleichend wie sauerstoffhaltiges Terpentinöl.

Durch die Elementaranalyse kann man leicht zeigen, dafs Sauerstoff zum Diamylen getreten ist, und wir führen hier die Resultate der Verbrennung von zwei Sorten von Diamylen an, welche durch zwei Jahre in unserem Laboratorium aufbewahrt waren. Die Resultate der Analyse *A* wurden mit solchem Producte erhalten, welches in einer halbgefüllten Flasche aufbewahrt war, während die Resultate der Analyse *B* mit solchem Diamylen erhalten wurden, welches in einer ganz gefüllten und mit Kork und Thierblase verschlossenen Flasche aufgestellt war.

	reines Diamylen	Analyse *A*	Analyse *B*	
	Siedep. 165° C.	150-170° C.	140-150° C.	150-170° C.
Kohlenstoff	85,7	82,91	77,17	81,07
Wasserstoff	14,3	14,28	14,08	14,70
Sauerstoff (Diff.)	0,0	2,81	8,75	4,23
	100,0	100,00	100,00	100,00.

Beim Schütteln des sauer gewordenen Diamylens mit gepulvertem kohlensaurem Kalk wurde ein im Wasser lösliches Kalksalz erhalten, welches der Analyse unterworfen Resultate gab, die mit den für essigsauren Kalk berechneten sehr nahe übereinstimmten, und es ist wohl nicht zu zweifeln, dafs bei der Oxydation des Diamylens an der Luft niedrige Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden.

Es mag hier noch die Erwähnung Platz greifen, dafs auch das *Diamylenoxyd* durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft verändert wird. Es wird dick, färbt sich gelblich, nimmt einen höheren Siedepunkt an und reagirt sauer; verhält sich also ähnlich wie das Diamylen selbst. Die Analyse des durch Oxydation veränderten Diamylenoxyds, aus welchem durch Destillation ein bei

Diamylenbromid sowohl wie auf Butylenbromid nicht unbeträchtliche Mengen von zusammengesetzten Aethern gebildet werden, an deren Entstehung das Aethyl des Alkohols selbst Antheil nimmt, und welche Aether überhaupt häufig bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf die Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Diese Aether sind aber eine doppelte Quelle für Verunreinigung, denn einerseits ist es schwer, die letzten Antheile derselben zu entfernen, und andererseits wirkt später, wenn man zur letzten Reinigung schreitet und die Substanz mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird, dieses Metall unter Wasserstoffentwickelung auf die zusammengesetzten Aether ein, und es scheint, dafs sich der Wasserstoff unter diesen Umständen zu dem erhaltenen Kohlenwasserstoff hinzu addirt, woraus sich eben die zu hohe Wasserstoffbestimmung erklären liefse.

Uebrigens geben wir in Folgendem die Resultate derjenigen Analyse, welche den für die Formel $C_{10}H_{16}$ berechneten Zahlen am Nächsten stehen:

0,287 Grm. Substanz gaben 0,924 Kohlensäure und 0,328 Wasser. 100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	87,8	88,24
Wasserstoff	12,6	11,76
	100,4	100,00.

Eine Dampfdichtebestimmung, welche mit der bei 155 bis 160° C. siedenden Substanz nach der Methode von Dumas

180 bis 200° C. siedender Theil abgeschieden wurde, gab Resultate, welche mit den für das Monoacetat des Diamylenoxyds

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ H, C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2$$

berechneten genau übereinstimmten. Die Menge des erhaltenen Productes war jedoch zu gering, um die Zusammensetzung dieses Körpers mit völliger Sicherheit festzustellen.

vorgenommen wurde, ergab zwar keine ganz genauen Resultate, liefs aber dennoch keinen Zweifel darüber, dafs unser Kohlenwasserstoff nach der *einfachen* Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt ist.

In Folgendem sind die bei dieser Bestimmung erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Gewicht des Ballons mit Dampf . . .	28,1496
„ „ „ „ Luft	27,5286
Differenz	0,6210
Temperatur der Wage	19° C.
Temperatur beim Zuschmelzen . . .	138° C.
Reducirter Barometerstand	751,53 MM.
Capacität des Ballons	255 CC.
Zurückgebliebenes Luftvolumen . . .	2 CC.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte zu 4,32; für die Formel $C_{10}H_{16}$ berechnet sich dieselbe zu 4,70.

Der neue Kohlenwasserstoff ist völlig farblos und wasserhell, hat einen stark an Terpentinöl erinnernden Geruch, welcher besonders dann hervortritt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt war. Er brennt, angezündet mit hellleuchtender rufsender Flamme. Läfst man zu der auf — 17° C. abgekühlten Verbindung Brom tropfen, so verbinden sich die ersten Tropfen desselben ohne Bromwasserstoffentwickelung mit dem Kohlenwasserstoff; bei Zusatz einer gröfseren Menge von Brom tritt aber auch unter diesen Umständen eine heftige, von Bromwasserstoffentwickelung begleitete Reaction ein. Aehnlich, aber viel schwächer reagirt Jod. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend ein und in rauchender Schwefelsäure löst sich unsere Substanz unter starker Bräunung auf. Wässerige sowie gasförmige Salzsäure wirken schon in der Kälte auf diesen Kohlenwasserstoff ein und verbinden sich mit demselben.

Wir haben durch mehrere Stunden einen raschen Strom von salzsaurem Gase durch einige Gramme unserer Verbindung hindurchgeleitet, wobei die letztere durch umgebendes Wasser immer auf etwa 10° C. abgekühlt war. Es trat sehr bald eine starke Bräunung des Productes ein, und nachdem das Durchleiten beendet war, wurde die Flüssigkeit herausgenommen, mit wässeriger Kalilösung gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 180 bis 200° C. destillirende Partie zersetzte sich unter Schwärzung und starker Salzsäureentwickelung. Die unter 180° C. destillirenden Theile enthielten wohl noch kleine Mengen des unverbundenen Kohlenwasserstoffs; bei etwa 180° C. jedoch ging ein fast ungefärbtes Product über, welches nach Salzsäure roch, und der Analyse unterworfen folgende Resultate gab:

0,2081 Grm. Substanz lieferten 0,2144 Wasser und 0,5829 Kohlensäure, und 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,1097 Chlorsilber.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76,41	77,8
Wasserstoff	11,44	10,6
Chlor	11,24	11,7
	99,09	100,1.

Diese Zahlen stimmen also sehr nahe mit der für die Formel

$$2(C_{10}H_{16}) + HCl$$

berechneten überein, und wir müssen demnach annehmen, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf unseren Kohlenwasserstoff ein flüssiges Hemichlorhydrat gebildet wurde.

Die Versuche, welche wir unternahmen, um aus unserem Kohlenwasserstoff eine Verbindung mit Wasser herzustellen, gaben ein negatives Resultat, wobei jedoch erwähnt werden mufs, dafs diese Versuche nur mit ganz kleinen Quantitäten des nicht ganz reinen Productes vorgenommen wurden.

Die Entstehung *) des neuen Kohlenwasserstoffs aus Amylen wird durch die folgenden Gleichungen völlig erklärt.

1. Zwei Molecule Amylen bilden ein Molecul Diamylen.:

$$C_5H_{10} + C_5H_{10} = C_{10}H_{20}.$$

2. Diamylen bildet mit Brom Diamylenbromid und dieses mit alkoholischer Kalilösung Rutylen :

$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2\,KHO = 2\,KBr + 2\,H_2O + C_{10}H_{16}.$$

3. Rutylen bildet mit Brom Rutylenbromid und dieses mit Kalilösung den neuen Kohlenwasserstoff :

$$C_{10}H_{16}Br_2 + 2\,KHO = 2\,KBr + 2\,H_2O + C_{10}H_{16}.$$

Der Zusammensetzung nach gehört dieser Kohlenwasserstoff offenbar in die Terpenreihe, welche so reich an isomeren und polymeren Gliedern ist.

Vergleicht man jedoch die Eigenschaften der einzelnen Glieder dieser Reihe mit den Eigenschaften unseres Productes, so findet man eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Eigenschaften unseres Productes und jenen des sogenannten *Terebens* **), und wir sind geneigt, den von uns dargestellten Kohlenwasserstoff als mit dem Tereben identisch zu halten.

Das Tereben ist aber das Product der Umwandlung aller in der Natur vorkommenden Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$.

Berthelot, welcher, wie uns scheint, zuerst auf diesen wichtigen Umstand aufmerksam gemacht hat, sagt vom Tereben:

„Le térébène est le terme commun et stable auquel tous les carbures $C_{10}H_{16}$ viennent aboutir, lorsqu'on les soumet à une série d'actions modificatrices. Il est caractérisé par sa

*) Bezüglich des bei der Bereitung unseres Kohlenwasserstoffs beobachteten Ganges verweisen wir auf das, was Bauer a. o. a. O. über die Bereitung des Rutylens aus Diamylen angegeben hat.

**) Deville, Compt. rend. XII, 394.

stabilité relative plus considérable et par son atomicité moindre" *).

Diese geringe Affinität des Terebens gegenüber dem Terpentinöl und Citronenöl u. s. w. äufsert sich namentlich dadurch, dafs dasselbe mit der Salzsäure nur ein Hemichlorhydrat bildet, während die natürlichen Terpene theils ein Mono-, theils ein Dichlorhydrat bilden, und dadurch, dafs es mit Wasser, welches mit einer so schwachen Affinität begabt ist, keine Verbindung einzugehen vermag. In welch naher Beziehung übrigens das Tereben zu den natürlich vorkommenden Terpenen steht, geht daraus hervor, dafs letztere so leicht wie z. B. durch blofses Erhitzen mit den schwächsten Säuren, als der Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure u. s. w., ja durch Erhitzen allein, in Tereben umgewandelt werden.

Die Ansicht Berthelot's, nach welcher das Tereben das Endproduct der Umwandlung aller natürlichen Terpene ist, erscheint uns daher völlig gerechtfertigt und wird durch unsere Arbeit nur vollkommen bestätigt.

Man mufs unseren Kohlenwasserstoff offenbar als das synthetisch gebildete Tereben betrachten, und wird begreifen, dafs es bei dem eingeschlagenen Verfahren kaum zu erwarten war, ein anderes Glied der Terpenreihe zu erhalten, als eben das Tereben; denn wäre selbst Terpentinöl einen Augenblick gebildet worden, so wäre es sofort durch die energisch unter Temperaturerhöhung wirkenden Reagentien in Tereben umgewandelt worden.

Natürliches, optisch wirksames Terpentinöl könnte daher nur durch eine Reihe von sehr schwach wirkenden Reactionen, bei denen jede Temperaturerhöhung vermieden würde, gebildet werden. Solche Mittel stehen uns jedoch bisher kaum zu Gebote.

*) Leçons de Chimie professées en 1864 et 1865, p. 239.

Ueberdiefs ist eine der characteristischen Eigenschaften des natürlichen Terpentinöls, die nämlich, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls abzulenken, bei unserem Rohstoff, dem Amylen, nicht zu beobachten, obgleich dieser Körper aus (theilweise) optisch wirksamem Amylalkohol entstand. Es ist daher auch wenig Hoffnung vorhanden, aus diesem Material eine andere, als ebenfalls die optisch unwirksame Modification des Terpentinöls zu erhalten.

Als diese Modification mufs aber unser *Tereben* betrachtet werden.

Werfen wir nun nochmals einen Blick auf die Entstehung des Terebens aus dem zweiatomigen Diamylen, so sehen wir, dafs ersterer Körper durch Austritt von vier Wasserstoffatomen aus letzterem entstand. Denn wir haben folgende Gleichung :

$$C_{10}H_{14} = C_{10}H_{20} - 4H,$$

welche diesen Vorgang ausdrückt.

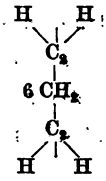
Da aber das Diamylen zweiatomig ist, so sollte das Tereben, wenn es bei der Entstehung keine Affinitäten einbüfst, sechsatomig sein. Wir wissen aber aus dem oben Gesagten, dafs sich gerade das Tereben durch eine sehr schwache Affinität auszeichnet und mit der Salzsäure blofs ein Hemichlorhydrat bildet, während das natürliche Terpentinöl nicht nur ein Mono-, sondern sogar ein Dichlorhydrat zu bilden vermag.

Wir glauben diefs nur dadurch erklären zu können, dafs wir annehmen, ein Theil der Kohlenstoffatome des Terebens sei in einer ähnlichen Weise durch je zwei Affinitäten verbunden, wie diefs Kekulé bei den Kohlenstoffatomen der Verbindungen der aromatischen Reihe annimmt.

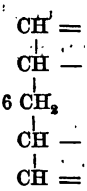
Wir halten demnach das Tereben für einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff, welcher in der Mitte steht zwischen den Kohlenwasserstoffen der Fettsäurereihe und jenen der

aromatischen Reihe, und dessen zwei freie Atomigkeiten das Bestreben zeigen, sich gegenseitig zu sättigen und eine geschlossene Atomenkette zu bilden.

Wir schreiben demnach die Formel des Terebens wie folgt:



Das natürliche Terpentinöl der Pinusarten unterscheidet sich vom Tereben sowohl durch die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles abzulenken, als auch dadurch, dafs es ein viel gröfseres Bestreben zeigt, sich mit anderen Körpern zu verbinden, dafs es also mehr Affinitäten frei hat als das Tereben, und wir nehmen demnach an, dafs dieser natürliche Kohlenwasserstoff alle Kohlenstoffatome so verbunden enthält, wie das in der Fettsäurereihe der Fall ist, und wir schreiben demnach dessen Formel wie folgt:



Das natürliche Terpentinöl ist somit sechsatomig, oder wenn die Kette (durch zwei Affinitäten) geschlossen ist vieratomig. Es bedarf nun blofs der Wärme oder der Einwirkung ganz schwacher Affinitäten, um einen Theil der freien Atomigkeiten des Terpentinöls zur Sättigung zu bringen, also ein Zusammentreten der Kohlenstoffatome nach Art der aromatischen Reihe zu bewirken und das Terpentinöl in seine inactive Modification, das Tereben, umzuwandeln. In

der That ist es ja bekannt, wie leicht es gelingt, diese Umwandlung auszuführen.

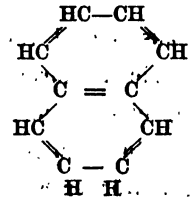
Denkt man sich nun die Wasserstoffentziehung, durch welche das Tereben aus dem Diamylen entstand, noch weiter fortgesetzt und auf das Tereben selbst angewendet, so sieht man, dafs zunächst ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Cymols $C_{10}H_{14}$ und dann endlich ein anderes Product von der Zusammensetzung des Naphtalinhydrürs $C_{10}H_{10}$ entstehen müfste, bei welch letzterem endlich alle Kohlenstoffatome nach Art der aromatischen Reihe mit einander verbunden sein müfsten.

Durch noch weiter fortgesetzte Wasserstoffentziehung könnte schliefslich nur noch ein Product von der Zusammensetzung des *Naphtalins* resultiren, dessen rationelle Formel folgendermafsen geschrieben werden müfste:

Bei diesem Kohlenwasserstoff sind daher, wenn die Kette offen ist, alle vier freien Affinitäten an zwei Kohlenstoffatomen zu finden, und es erscheint daher die Beobachtung Berthelot's sehr gerechtfertigt, nach welcher beim Verbrennen des Naphtalins in den Leuchtgasflammen der Kohlenstoff dieses Körpers zuerst verbrennt und Kohlensäure bildet, der Wasserstoff aber erst später vom Sauerstoff angegriffen wird, so dafs bei schwachem Luftzutritt neben Kohlensäure sogar Acetylen gebildet wird, was folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C \\ 8\,CH \\ C \end{matrix} + 2\,O_2 = \begin{matrix} CO_2 \\ 8\,CH \\ CO_2 \end{matrix} = 8\,CH + 2\,CO_2.$$

Unsere Formel stimmt übrigens der Hauptsache nach auch mit der von Erlenmeyer für das Naphtalin aufgestellten Formel:



überein. Denn auch diese Formel, welche zeigt, dafs im Naphtalin zwei Benzolringe durch Kohlenstoffatome zusammengehalten werden, läfst vermuthen, dafs gerade diese zwei verbindenden Kohlenstoffatome der Einwirkung von Sauerstoff oder anderen Reactionsmitteln in erster Linie dargeboten werden. Sobald aber diese Atome an Sauerstoff treten, müssen auch die Benzolringe auseinanderfallen.

Ueber die Producte der Einwirkung chloriger Säure auf Naphtalin;

von *Theodor Hermann.*

Die im Nachfolgenden beschriebene Untersuchung betrifft die Einwirkung von chloriger Säure auf Naphtalin. Es mufste von grofsem Interesse erscheinen, nachdem vor einigen Jahren Carius die Fähigkeit des Chlorigsäurehydrats, sich an ungesättigte organische Molecüle addiren zu können, nachgewiesen und eine solche Addition zuerst mit dem Benzol ausgeführt hatte *), das Verhalten des Naphtalins bei dieser neuen Reaction kennen zu lernen. Wie dieselbe zur Auffindung der Trichlorphenomalsäure geführt und die Bil-

*) Diese Annalen CXL, 317 und CXLII, 129.

dung von Dichlorchinon aus Benzol veranlafst hatte, so war auch anzunehmen, dafs sie in ihrer Anwendung auf das Naphtalin die Entstehung einer chlorhaltigen Säure, durch Addition von Chlorigsäurehydrat an Naphtalin, und weiterhin die Bildung chinonartiger Körper *) herbeiführen würde. Die bei der Untersuchung, diesen Annahmen entsprechend, gewonnenen Resultate bestätigen von Neuem, dafs diese Reaction eine allgemeinere sei.

Die Ausführung der Reaction geschah in folgender Weise. Eine bei etwa 80° hergestellte Lösung von 128 Grm. Naphtalin in 600 Grm. reiner Schwefelsäure wurde mit 600 Grm. Wasser verdünnt und mit noch 128 Grm. Naphtalin gemischt, dann in sehr kleinen Portionen, etwa innerhalb fünf Tagen, 368 Grm. gepulvertes chlorsaures Kalium eingetragen. — Die Mischung färbt sich durch die geringsten Mengen des zugesetzten Salzes gelb, bei weiterem Zusatz tief braun, und behält diese Farbe bis gegen Ende der Reaction. Man mufs nach dem Eintragen des Salzes das Gefäfs, das nur lose verschlossen wird, häufig bewegen. Die Mischung erwärmt sich ziemlich stark, und es ist Sorge zu tragen, dafs die Temperatur nicht über 40° steigt; gelinde Erwärmung ist für den Verlauf der Reaction sehr förderlich. Die gebildete chlorige Säure wirkt energisch auf das Naphtalin ein **), und es findet kein Entweichen dieses Gases Statt; Kohlensäure dagegen, welche als Oxydationsproduct auftritt, wird in kleinen Mengen fortwährend entwickelt. Wenn etwa die Hälfte des chlorsauren Salzes eingetragen ist, scheiden sich farblose Tafeln oder Blätter von saurem schwefelsaurem Kalium in der Flüssigkeit aus, und

*) Carius, diese Annalen CXLIII, 321.

**) Es zeigt sich hier, dafs Naphtalin viel leichter von chloriger Säure angegriffen wird, als dieſs beim Benzol der Fall ist.

die Menge dieser Krystalle vermehrt sich, bis alles chlorsaure Kali eingetragen ist. Gleichzeitig werden ölige Massen gebildet, die theils oben auf schwimmen, theils sich zu Boden senken. Endlich hat die Flüssigkeit wieder eine gelbrothe Farbe angenommen. Um die letzten Reste des chlorsauren Salzes zu zerlegen, erwärmt man gelinde, oder man läfst besser die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Im leeren Raum des Gefäfses zeigt sich dann, in der Regel ein grünes Gas (Chlorigsäuregas), und die Reaction ist beendigt, wenn dieses Gas wieder vollständig verschwunden ist. Die Mischung besteht dann aus einer klaren, beim Schütteln sich milchig trübenden Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle des schwefelsauren Kaliums nebst einer gelbrothen Masse von butterartiger Consistenz abgesetzt haben.

Man trennt die Flüssigkeit so gut als möglich von der abgesetzten weichen Substanz, und zieht die letztere mit warmem Wasser so lange aus, bis keine saure Reaction mehr erfolgt. Diese sauren Flüssigkeiten nehmen beim Stehen allmälig eine tief dunkelbraune Farbe an. Sie werden wiederholt mit Aether ausgezogen, wodurch man gelbe, grün fluorescirende Lösungen erhält, die bei der Destillation braun werden.

Durch die genannten Operationen sind die bei dieser Reaction entstandenen Producte, die ich bis jetzt direct gewonnen habe, der Hauptsache nach von einander geschieden. Sie sind : eine chlorhaltige Säure, Phtalsäure, das saure Kaliumsalz einer neuen Sulfosäure und Bichlornaphtalin. Bei wiederholten Darstellungen wurden dieselben im Wesentlichen von gleicher Art erhalten.

Chlorhaltige Säure.

Man gewinnt diese Säure, wenn man die oben erwähnten Aetherauszüge vom Aether befreit und mit Benzol auszieht. In der Lösung befindet sich aufser der chlorhaltigen Säure noch eine dunkle harzige Substanz, die ich noch nicht untersucht habe, und welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abgeschieden werden kann. Nach Entfernung des Benzols zieht man den Rückstand mit warmem Wasser so lange aus, als saure Reaction erfolgt, und entfärbt die Lösungen mit Thierkohle. Wenn man dieselben verdunstet, so scheidet sich bei gröfserer Concentration die chlorhaltige Säure in ölförmigen Tropfen ab, und man darf dann die Erwärmung nicht fortsetzen, weil sonst unter theilweiser Zersetzung der Säure Chlorwasserstoff entwickelt wird. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit ist am Boden des Gefäfses ein durchsichtiges Oel abgeschieden. Man löst in Benzol auf und läfst an der Luft verdunsten. Aus dem sauren Syrup, welcher so erhalten wird, scheiden sich bei längerem Stehen Krystalle von Phtalsäure aus, welche in Benzol zwar für sich nicht löslich, aber durch Vermittelung der chlorhaltigen Säure in Lösung gegangen ist. Man kann die Phtalsäure durch Fällen mit essigsaurem Blei aus sehr verdünnter Lösung (weil auch das phtalsaure Blei in der Säure nicht unlöslich ist) entfernen. Nach der Abscheidung des Blei's gewinnt man die chlorhaltige Säure in derselben Weise, wie zuerst, von Neuem. Sie stellt über Schwefelsäure getrocknet eine etwas gefärbte Substanz dar. Wasser löst dieselbe ziemlich leicht auf, Alkohol, Aether und Benzol lösen sie reichlich.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

1. 0,2004 Grm. derselben gaben, mit Salpetersäure im Rohr erhitzt, 0,1136 ClAg und 0,0045 Ag. Bei der Verbrennung im Platinschiffchen mit Kupferoxyd (Kupferspirale) und

Sauerstoffgas lieferten 0,2426 Grm. Substanz 0,4376 CO_2 und 0,0717 H_2O.

2. 0,2490 Grm. der Säure gaben 0,1436 ClAg und 0,0039 Ag.

3. 0,2042 Grm. der Säure gaben 0,1072 ClAg und 0,0074 Ag; und 0,2582 Grm. derselben 0,4687 CO_2 und 0,0802 H_2O.

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

	Gefunden			Berechnet nach d. Formel $C_{10}H_7ClO_5$
	1.	2.	3.	
Kohlenstoff	49,17	—	49,49	49,48
Wasserstoff	3,25	—	3,44	2,88
Chlor	14,72	14,73	14,17	14,64
Sauerstoff	—	—	—	33,00
				100,00.

Diese Säure ist das Additionsproduct des Chlorigsäurehydrats an Naphtalin; neben der Addition erfolgt der Austritt von Chlorwasserstoff und der Elemente des Wassers. Ihre Entstehung kann am Einfachsten nach folgender Gleichung erklärt werden:

$$C_{10}H_8 + (ClHO_2)_2 = C_{10}H_7ClO_5 + (ClH)_2 + H_2O.$$

Die Leichtigkeit, mit welcher schon beim Kochen mit Wasser diese Säure ihr Chloratom gegen Hydroxyl austauscht *), macht es schwer, sie in gröfserer Menge zu gewinnen, und gestattet nicht, Salze von ihr oder anderen Verbindungen darzustellen.

Leichter noch als Wasser bewirkt diese Zersetzung Barythydrat. Es entsteht eine *neue Säure* von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_6$ nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7ClO_5 + H_2O = C_{10}H_8O_6 + HCl.$$

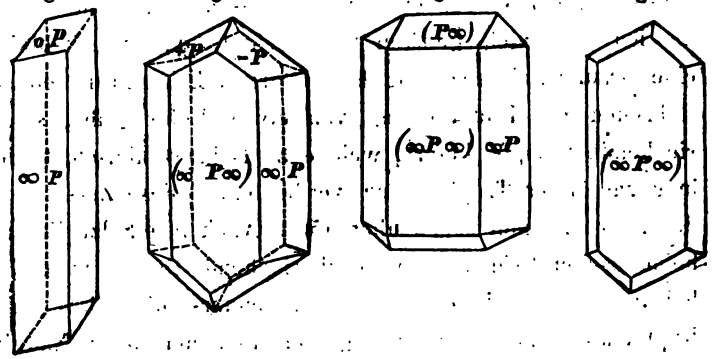
*) Bei dieser Art additioneller Verbindungen ist die leichte Vertretbarkeit des Chlors durch Hydroxyl sehr zu beachten, während eine solche bei den Chlorverbindungen der aromatischen Körper in der Regel nur sehr schwierig stattfindet; eine Beziehung, welche zuerst von Carius für die *Additionsproducte* an *Benzol* aufgefunden, die also auch hier wieder nachgewiesen ist.

Aus dem erhaltenen Baryumsalze läfst sich die neue Säure leicht abscheiden. Sie ist dann noch nicht krystallisirbar, und um sie völlig rein zu gewinnen, ist es nöthig, sie mehrmals in ein Salz, am Besten das saure Baryumsalz, überzuführen und hieraus wieder abzuscheiden. — Man verwendet zu ihrer Darstellung zweckmäfsig die wässerigen Auszüge der chlorhaltigen Säure, bevor diese mit Thierkohle entfärbt sind. Sie werden, damit zunächst die Phtalsäure entfernt wird, zur Hälfte mit Barytwasser neutralisirt und mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch unlösliches phtalsaures Blei gebildet wird. Das Filtrat erscheint nach dem Ausfällen des überschüssigen Blei's mit Schwefelwasserstoff fast farblos. Die Lösung wird einigemal zur Trockne verdunstet und dann völlig mit Barytwasser neutralisirt. Nachdem man die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt hat, wird sie aus der concentrirten noch salzsäurehaltigen Lösung mit Aether ausgezogen. Sie stellt nach dem Verdunsten und über Schwefelsäure getrocknet eine amorphe, wenig gefärbte Substanz dar, deren Krystallisation, wie es scheint, durch das Vorhandensein einer wenn auch äufserst geringen Menge einer harzigen Substanz noch nicht Statt findet. Um die Säure krystallisirt zu erhalten, mufs sie nochmals in das saure Baryumsalz verwandelt werden. Die von Neuem abgeschiedene Säure wird wieder Anfangs als zähe Substanz erhalten, beginnt aber nach einigem Stehen, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, zu krystallisiren und erstarrt innerhalb mehrerer Tage vollständig zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Herr Professor Carius, welcher die Güte hatte die Krystalle zu bestimmen, bezeichnet sie als „monoklinoëdrische Prismen mit nicht sehr starker Neigung (Fig. 1); vorherrschend ist bei gröfseren Individuen meist ($\infty P \infty$), wie bei Fig. 2, woraus sich dann die ebenfalls häufig auftretende

Combination Fig. 3 und die tafelförmige Ausbildung, wie Fig. 4, erklären."

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig 4.



Bei der Verbrennung dieser Säure mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome wurden folgende analytische Resultate gewonnen :

1. 0,2322 Grm. der krystallisirten Säure gaben 0,4570 CO_2 und 0,0778 H_2O.
2. 0,2194 Grm. der noch nicht krystallisirten Säure gaben 0,4296 CO_2 und 0,0770 H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{16}H_8O_6$
Kohlenstoff	53,66	53,32	53,57
Wasserstoff	3,70	3,87	3,57
Sauerstoff	—	—	42,86
			100,00.

Die Säure löst sich ungemein leicht in Wasser, Alkohol oder Aether; in Benzol ist sie nicht löslich. Ihre Lösung reagirt stark sauer und sie treibt Kohlensäure aus ihren Salzen. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silber wird Silber reducirt. Mit Salpetersäure oxydirt liefert sie Phtalsäure. Beim Erhitzen der Säure wird sie schon unter 100° weich, und schmilzt bei etwa 126° zu einer Flüssigkeit, die erst bei einer viel niedereren Temperatur wieder erstarrt. Führt man die Erhitzung zwi-

schen zwei Uhrgläsern im Sandbade aus, so sublimirt, ohne dafs vorher Wasserdämpfe sich condensirten, in strahlig krystallinischen Massen eine in Wasser schwer lösliche Säure, die ich noch nicht genauer untersucht habe; zurück bleibt eine braune Substanz, die beim starken Erhitzen in einem Röhrchen mit Hinterlassung von etwas Kohle gelbe, stark riechende Dämpfe liefert, welche theils krystallinisch, theils in Form öliger Tropfen sich verdichten. Diese Zersetzung der Säure beginnt schon über 150°. Auch ihre Salze liefern beim raschen Erhitzen aromatisch riechende Dämpfe in reichlicher Menge. Hierbei geben besonders die Blei- und Kupfersalze ein in schönen gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirtes Sublimat einer in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol schwer löslichen Substanz *); dieselbe wird z. B. am Deckel des Tiegels erhalten beim Verbrennen jener Salze Behufs quantitativer Analysen, wenn man rechtzeitig erkalten läfst. Die Bleisalze verbrennen vollständig zu Bleioxyd.

Die Säure $C_{10}H_8O_6$ ist zweibasisch. Die meisten Salze derselben sind in heifsem Wasser leicht löslich. Die sauren Salze werden leichter krystallisirt erhalten als die neutralen. Essigsaures Blei ruft in der kalten Lösung des neutralen Baryumsalzes einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor; Eisenchlorid verursacht eine gelbbraune Fällung, auch in saurer Lösung.

Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_6K_2O_6$ stellt mikroscopisch kleine rhombische Säulchen dar und ist sehr leicht zerfliefslich. Es wird, wenn es aus der amorphen Säure dargestellt ist, nicht krystallisirt erhalten.

*) Ich vermuthe, dafs dieselbe eine chinonartige Substanz ist, von der später zu beschreibenden verschieden.

Das *saure Kaliumsalz* $C_{10}H_7KO_6$, H_2O bildet meist kugelig vereinigte Nadeln, zuweilen, wenn es aus überschüssiger amorpher Säure krystallisirt ist, rhombische Prismen oder Pyramiden mit zahlreich vorhandenen Flächen. Es verliert sein Krystallwasser bei 100°.

0,2622 Grm. des Salzes verloren 0,0184 Wasser, entsprechend 7,01 pC. (berechnet 6,42 pC. Wasser).

0,2438 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0812 SK_2O_4 = 14,96 pC. K (berechnet 14,95 pC. K).

Das *Baryumsalz* $C_{10}H_6\overset{\cdot\cdot}{B}aO_6$, $(H_2O)_3$, durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser dargestellt, scheidet sich in Form eines Krystallbreies aus rhombischen Säulchen bei der Concentration der Lösung aus. Es verliert beim Erhitzen auf 110° das Krystallwasser und bräunt sich unter Abgabe aromatisch riechender Dämpfe bei etwa 160°.

Die Analyse dieses Salzes ergab :

0,9786 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren 0,1359 H_2O, entsprechend 13,88 pC.; die Formel $C_{10}H_6BaO_6$, $(H_2O)_3$ verlangt 13,07 pC. H_2O.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,2826 Grm. des wasserfreien Salzes 0,3426 CO_2 und 0,0628 H_2O.

Bei der Baryumbestimmung lieferten 0,2023 Grm. des entwässerten Salzes 0,1110 $CBaO_3$; und 0,2684 Grm. desselben 0,1474 $CBaO_3$.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_6BaO_6$
Kohlenstoff	33,05	—	33,43
Wasserstoff	2,44	—	1,76
Baryum	38,16	38,18	38,16
Sauerstoff	—	—	26,74
			100,00

Das *saure Baryumsalz* $\overset{\cdot\cdot}{B}a(C_{10}H_7O_6)_2$. Dampft man ein Gemisch der Lösungen von neutralem Baryumsalze und der Säure in berechneten Mengen ein, so krystallisirt das saure Salz in klinorhombischen Prismen, die oft zwillingsförmig vereinigt sind, ohne Krystallwasser. Zuweilen wird es auch

in erbsengrofsen weifsen Warzen erhalten, die aus concentrisch gruppirten kleinen Säulchen zusammengesetzt sind. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich.

80 Grm. bei 28° gesättigter Lösung hinterliefsen 1,0100 bei 100° getrockneten Salzes; es löst sich also bei 28° in etwa 80 Thl. Wasser.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu folgenden Resultaten:

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden aus 0,2518 Grm. Substanz 0,3748 CO_2 und 0,0636 H_2O erhalten; bei der Baryumbestimmung aus 0,2820 Grm. Substanz 0,0960 $CBaO_3$. Ferner gaben 1,9802 Grm. des Salzes 0,7913 $SBaO_4$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	40,58	—	41,16
Wasserstoff	2,81	—	2,40
Baryum	23,66	23,49	23,51
Sauerstoff	—	—	32,93
			100,00.

Wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure durch Erwärmen verdunstet, so entweicht Ammoniak, und durch wiederholtes Eindampfen scheint fast alles Ammoniak ausgetrieben zu werden. Bei längerem Stehen der noch ammoniakhaltigen syrupförmigen Masse scheidet sich das *saure Ammoniumsalz* in Form feiner Nadeln aus. Es ist schwierig zu erhalten. Neutralisirt man dieses durch Umkrystallisiren gereinigte Salz mit Kalk- oder Barytwasser, so erhält man schön krystallisirende Doppelsalze der Säure. Es ist nöthig, zu ihrer Darstellung sich des krystallisirten Ammoniumsalzes zu bedienen; sie werden nicht erhalten, wenn man eine Lösung der Säure zur einen Hälfte mit Ammoniak, zur andern mit Baryt- oder Kalkwasser neutralisirt und verdunstet.

Das *Ammonbaryumsalz* $Ba(NH_4)_4(C_{10}H_6O_6)_2, (H_2O)_2$ krystallisirt in prächtigen monoklinoëdrischen Prismen, die durch

die grofse Zahl der vorhandenen Flächen ausgezeichnet sind. Das Krystallwasser entweicht nebst etwas Ammoniak beim Erwärmen auf 120°; bei 140° findet Zersetzung Statt. Der Ammoniakgehalt dieses und der beiden folgenden Salze wurde nachgewiesen.

0,6020 Grm. des Salzes verloren 0,0676 H_2O und gaben 0,2058 $SBaO_4$, entsprechend 11,2 pC. H_2O und 20,08 pC. Ba. Die Formel $\ddot{B}a(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$, $(H_2O)_2$ verlangt 10,45 pC. H_2O und 19,88 pC. Ba.

Das *Ammoncalciumsalz* $\ddot{C}a(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$ erscheint in glänzenden klinorhombischen Säulchen ohne Krystallwasser.

Bei der Kalkbestimmung wurden im Mittel von zwei Analysen 7,70 pC. Ca gefunden (berechnet 7,69 pC.).

Das *Ammoniumkupfersalz* $\ddot{C}u(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$, aus dem Ammoniumbaryumsalz durch Umlegung mit schwefelsaurem Kupfer erhalten, stellt blaue rhombische Prismen dar, die kein Krystallwasser enthalten.

0,1760 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0250 CuO, entsprechend 11,34 pC. Cu (berechnet 11,68 pC.).

Durch Umlegung des *sauren* Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer erhält man in mikroscopisch kleinen monoklinoëdrischen Säulchen, die meist kugelig vereinigt sind, eine Verbindung von *saurem* und *neutralem Kupfersalz* von der Formel $\ddot{C}u_3H_2(C_{10}H_6O_6)_4$, $(H_2O)_2$. Seine Entstehung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$[Ba(C_{10}H_7O_6)_2]_2 + (SCuO_4)_2 = Cu_3H_2(C_{10}H_6O_6)_4 + (C_{10}H_6O_6)_2 + (SBaO_4)_2.$$

Die freie Säure findet sich in der Mutterlauge und kann leicht mit Aether ausgezogen werden. Dieses Salz ist getrocknet ein hellblaues Pulver.

1,0388 Grm. des Salzes verloren bei 80° 0,0360 Wasser, entsprechend 3,46 pC. (berechnet für obige Formel 3,22 pC. Wasser).

0,2608 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,0579 CuO; und 0,2536 Grm. desselben 0,4090 CO_2 und 0,0578 H_2O.

0,2083 Grm. desselben gaben 0,0463 CuO.

	Gefunden		Berechnet für $Cu_2H_2(C_{10}H_6O_6)_4$
Kohlenstoff	43,96	—	44,43
Wasserstoff	2,52	—	2,40
Kupfer	17,71	17,70	17,60
Sauerstoff	—	—	35,57
			100,00.

Wird die Lösung des *neutralen* Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, so entsteht ein schwer lösliches basisches und, wie es scheint, das leichter lösliche saure Kupfersalz.

Das *neutrale Bleisalz* $C_{10}H_6\ddot{P}bO_6$ ist ein weifser amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen allmälig auflöst. — Kocht man den frisch gefällten Niederschlag mit überschüssigem essigsaurem Blei, so wird er krystallinisch, indem eine *basische* Verbindung entsteht, die sehr schwer löslich ist. Sie wird auch direct gebildet, wenn man eine heifse und ziemlich concentrirte Lösung der Säure mit einem Ueberschusse von essigsaurem Blei versetzt und kocht. Es sind monoklinoëdrische Täfelchen, getrocknet ein glänzendes Pulver. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel $(C_{10}H_6\ddot{P}bO_6)_4\ddot{P}bH_2O_{22}.(H_2O)_4$. Es verliert bei 110° das Krystallwasser.

0,9110 Grm. des Salzes gaben 0,0384 Wasser ab, entsprechend 4,2 pC.

1,3060 Grm. desselben verloren 0,0566 Wasser = 4,8 pC.; die obige Formel verlangt 3,54 pC. Wasser.

0,2331 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,1325 PbO; und 0,3970 Grm. desselben 0,3553 CO_2 und 0,0524 H_2O.

0,2930 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,1666 PbO.

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_6PbO_6)_4PbH_2O_2$
Kohlenstoff	24,40	—	24,52
Wasserstoff	1,46	—	1,32
Blei	52,76	52,76	52,90
Sauerstoff	—	—	21,26
			100,00.

Löst man dieses Bleisalz mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure in heifsem Wasser auf und läfst erkalten, so krystallisirt in schönen monoklinoëdrischen Säulchen, deren Endflächen häufig zugespitzt sind, eine Verbindung von *saurem* mit *neutralem Bleisalz* von der Zusammensetzung $Pb_7H_{10}(C_{10}H_6O_6)_{12}$, $(H_2O)_{16}$. Es ist schwer löslich in Wasser und schmilzt beim Erhitzen schon unter 100° in seinem Krystallwasser; bei 110° wird es völlig entwässert.

0,2756 Grm. verloren 0,0178 Wasser = 6,45 pC.

0,6283 Grm. verloren 0,0402 Wasser = 6,44 pC.; obige Formel verlangt 6,52 pC. Wasser.

0,2108 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0800 PbO; und 0,3348 Grm. desselben 0,4296 CO_2 und 0,0636 H_2O.

0,2580 Grm. desselben gaben 0,0986 PbO.

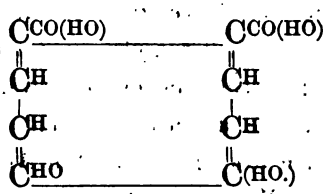
	Gefunden		Berechnet für $Pb_7H_{10}(C_{10}H_6O_6)_{12}$
Kohlenstoff	34,97	—	34,93
Wasserstoff	2,09	—	1,98
Blei	35,19	35,46	35,14
Sauerstoff	—	—	27,95
			100,00.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dafs, wenn man Phosphorsuperchlorid auf das Kaliumsalz der Säure einwirken läfst, das Gemenge unter beträchtlicher Erwärmung und Abgabe von Chlorwasserstoff flüssig wird, indem Phosphoroxychlorid und das Chlorid der Säure gebildet werden. Das letztere ist eine ölige Flüssigkeit und wird durch Wasser unter Rückbildung der Säure zersetzt. Ich benutzte dieses Chlorid, noch gemengt mit den übrigen Zersetzungsproducten des Phosphorsuperchlorids, um durch Erwärmen mit Alkohol den Aether der Säure darzustellen, und erhielt denselben — nach Destillation des überschüssigen Alkohols, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Ausziehen mit Aethyläther — als ziemlich dickflüssige, angenehm nach Früchten riechende

Substanz. Er zersetzt sich leicht mit Barythydrat und man erhält daraus eine Anfangs zähe und amorphe, bald aber, besonders beim Reiben, krystallinisch erstarrende Säure, welche dieselben Eigenschaften besitzt, wie die ursprüngliche Säure. Folgender quantitative Versuch zeigte nicht allein dieses Verhalten, sondern liefs auch einen ziemlich sicheren Schlufs machen auf die Zusammensetzung des Aethers $C_{10}H_6(C_2H_5)_2O_6$ und des Chlorids $C_{10}H_4Cl_2O_4$.

0,3950 Grm. des Aethers wurden mit der doppelten Menge Barythydrat und mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit gegen 100° erwärmt, das überschüssige Baryum mit Kohlensäure entfernt, die Menge des gebildeten Salzes durch Wägung des Baryums als schwefelsaures Baryum bestimmt, das Filtrat einentheils zur Prüfung auf Chlor, das sich spurenweise vorfand, anderntheils zur Gewinnung der Säure verwendet. Die Menge des gefundenen $SBaO_4$ betrug 0,3560 Grm.; es berechnen sich für die angewandte Menge des Aethers 0,3287 Grm. $SBaO_4$. Der Mehrgehalt an Baryum hat ohne Zweifel in einer anfänglichen Beimengung von kohlensaurem Baryum seinen Grund, indem nach Behandeln mit Kohlensäure nur wenig eingedunstet worden war.

Dieses Verhalten zeigt, dafs die Säure $C_{10}H_8O_6$ eine Dicarbonsäure darstellt, mit zwei vertretbaren Hydroxylgruppen $(CO)_2.O_2.H_2.C_8H_4(HO)_2$. Ich bezeichne sie mit dem Namen Dioxynaphtalinsäure. Man kann ihre Formel in folgender Weise auseinanderlegen:



Weitere Versuche müssen über die Richtigkeit dieser Formel, sowie über eine etwaige rationellere Benennung der Säure entscheiden.

Von besonderem Interesse dürfte es sein, das Verhalten derselben gegen Reductionsmittel kennen zu lernen. Ich kann hierüber vorerst nur kurze Angaben machen. Wenn man die Säure mit 50procentiger Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf 180° erhitzt, wird reichlich Jod ausgeschieden, Kohlensäure nicht gebildet, und man erhält eine ziemlich schwer lösliche, in schönen rhombischen Prismen krystallisirende Säure, die wie Benzoësäure sublimirt, mit Eisenchloridlösung eine gelbe Fällung giebt, und in neutraler Lösung weifse Blei- und Silberniederschläge liefert. Die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$ (die der *Hemipinsäure*) scheint diese Säure indessen nicht zu besitzen.

Phtalsäure.

Phtalsäure wird, wie immer, wenn Naphtalin mit oxydirenden Mitteln behandelt wird, auch bei dieser Reaction, indessen in verhältnifsmäfsig nicht bedeutender Menge gebildet. Man erhält von ihr ungefähr eben so viel, wie von der chlorhaltigen Säure, von der sie durch Fällen mit essigsaurem Blei vollständig getrennt werden kann. Die Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten Säure gab Zahlen, welche mit den für die Phtalsäure berechneten übereinstimmten.

Das *Anhydrid* erhielt ich in zolllangen federförmigen Nadeln und fand den Schmelzpunkt desselben, wie auch F. Lossen*), und wie Carius**) bei dem Anhydrid der von ihm synthetisch dargestellten Phtalsäure, bei 128° lie-

*) Diese Annalen CXLIV, 76.

**) Daselbst CXLVIII, 62.

gend (während von Laurent der Schmelzpunkt viel zu niedrig angegeben ist).

Einige Salze der Phtalsäure habe ich mit einem Molecul Wasser krystallisirt erhalten. Durch Neutralisation der Lösung mit Kalkwasser erhält man beim Verdunsten schön glänzende Prismen des rhombischen Systems. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_4\ddot{C}aO_4$, H_2O. Das Krystallwasser entweicht bei 160°.

0,2879 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0,0240 H_2O oder 8,33 pC. H_2O.

0,2848 Grm. des Salzes gaben 0,0718 CaO oder 18,00 pC. Ca.

0,2674 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,0742 CaO oder 19,82 pC. Ca. Die Formel $C_8H_4CaO_4$, H_2O verlangt 8,18 pC. H_2O und 18,01 pC. Ca; die des wasserfreien Salzes 19,60 pC. Ca.

Das *Kupfersalz* $C_8H_4\ddot{C}uO_4$, H_2O, nach Neutralisation der Phtalsäure mit Barytwasser aus dem so erhaltenen Baryumsalze durch Umlegung mit schwefelsaurem Kupfer dargestellt, ist in heifsem Wasser leicht löslich, krystallisirt in blauen glänzenden rhombischen Prismen und verliert bei 160° das Krystallwasser.

0,3035 Grm. des Salzes gaben beim Trocknen 0,0225 H_2O ab = 7,41 pC. H_2O.

0,2010 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes verloren auf 160° erhitzt 0,0147 H_2O und lieferten 0,0644 CuO, entsprechend 7,31 pC. H_2O und 25,62 pC. Cu.

0,2480 Grm. Substanz gaben 0,0796 CuO oder 25,69 pC. Cu.

Die Formel $C_8H_4CuO_4$, H_2O verlangt 7,33 pC. H_2O und 25,83 pC. Cu.

Beim Verdunsten einer mit Barytwasser neutralisirten Phtalsäurelösung scheiden sich krystallinische Häute eines schwerlöslichen Baryumsalzes aus, die aus feinen Nadeln bestehen. Die Baryumbestimmung ergab im Mittel von drei Analysen 41,04 pC. Baryum, während für das neutrale phtalsaure Baryum 45,52 pC. Baryum sich berechnen. Es scheint das erhaltene Salz eine Verbindung von neutralem und sau-

rem phtalsaurem Baryum zu sein, entsprechend der Formel $\ddot{Ba}_5H_2(C_8H_4O_4)_6$, welche 40,99 pC. Baryum verlangt.

Neutralisirt man die Hälfte einer Lösung von Phtalsäure mit Barytwasser und dampft mit der anderen Hälfte ein, so krystallisirt *saures* phtalsaures Baryum $\ddot{Ba}(C_8H_5O_4)_2$ in Form kleiner rhombischer Säulchen aus. Dieses Salz ist gleichfalls bisher nicht dargestellt worden. Es ist in heifsem Wasser leicht löslich, und verliert beim Erhitzen auf 150° (bis 200°) so viel Phtalsäure, dafs ein Gemenge von neutralem und saurem Salze zurückbleibt, welches der Berechnung zufolge nahe dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die oben erwähnte Verbindung.

0,3232 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,1360 $CBaO_3$, entsprechend 29,25 pC. Ba.

0,2040 Grm. desselben gaben 0,0861 $CBaO_3$ = 29,31 pC. Ba.

Die Formel $\ddot{Ba}(C_8H_5O_4)_2$ verlangt 29,33 pC. Ba.

Bichlornaphtalin.

Die in Wasser unlösliche, damit gewaschene fettige Substanz, deren oben Erwähnung geschah und die in reichlicher Menge gebildet ist, besteht im Wesentlichen aus Nadeln von Bichlornaphtalin, die mehr oder weniger von einer braunen dickflüssigen Masse umhüllt sind. Man unterwirft sie, nachdem sie mit etwas Alkohol gewaschen ist, der Destillation, wobei die braune Verunreinigung unter Abgabe von Chlorwasserstoff und mit Zurücklassung von glänzender Kohle *) zersetzt wird, während das Bichlornaphtalin sich verflüchtigt und als ölförmige, leicht erstarrende Masse ansammelt. Dieselbe wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren

*) Uebergiefst man diese Kohle mit Aether, so nimmt derselbe eine goldgelbe Farbe an und zeigt eine grüne Fluorescenz; es ist darin das später zu beschreibende Chinon enthalten.

aus Alkohol gereinigt und das Bichlornaphtalin zunächst in Form langer farbloser Nadeln erhalten.

Bei der Chlorbestimmung wurden aus 0,1770 Grm. der Substanz 0,2479 ClAg und 0,0078 Ag erhalten.

Bei der Verbrennung aus 0,2400 Grm. der Substanz 0,5274 CO_2 und 0,0690 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2$
Kohlenstoff	59,91	60,92
Wasserstoff	3,10	3,04
Chlor	36,07	36,04
		100,00.

Das Bichlornaphtalin kann auch direct durch Krystallisation aus der rohen Masse gewonnen werden, wenn diese nicht sehr dunkel gefärbt und sehr verunreinigt ist. Sie wird mit Alkohol gewaschen, in dem gleichen Lösungsmittel durch Erwärmen aufgelöst und erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Nadeln erhält man durch wiederholtes Umkrystallisiren fast farblos. Es ist dieselbe Substanz, wie die durch Destillation gewonnene, zum Beweise, dafs das Bichlornaphtalin als solches ursprünglich vorhanden, nicht bei der Destillation, etwa aus den Chlorüren $C_{10}H_8Cl_2$ oder $C_{10}H_8Cl_4$, gebildet ist. Die anfängliche Vermuthung, dafs die Verbindung $C_{10}H_8Cl_2$ in krystallinischer Form vorliege, zeigte sich nicht bestätigt, indem mit weingeistigem Kali erhitzt die Substanz kein Chlorkalium lieferte.

Die Entstehungsweise des Bichlornaphtalins bei dieser Reaction findet ihren einfachsten Ausdruck durch folgende Gleichung :

$$C_{10}H_8 + Cl_2O_2 = C_{10}H_6Cl_2 + H_2O + O_2 \text{ *).}$$

Laurent, welcher das Bichlornaphtalin aus dem Naphtalinbichlorür $C_{10}H_8Cl_4$ zuerst dargestellt hat, beschreibt sieben

*) Hiermit gleichzeitig werden chinonartige Körper gebildet, wie ich später zeigen werde.

Modificationen desselben. Ich habe gleichfalls diese Substanz in verschiedenen Formen erhalten, von welchen die meisten mit den von Laurent beschriebenen nicht übereinstimmen. Ich führe hier drei von diesen Formen an, die ich für isomerisch verschieden halte.

Ich habe den Schmelzpunkt jeder derselben immer mehrere, oft viele Grade über dem Erstarrungspunkte gefunden, ersteren häufig verschieden, selbst bei Wiederholung desselben Versuches bald höher bald niederer, den Erstarrungspunkt, dagegen immer constant, weshalb ich diesen vorzugsweise beachtet habe.

Die erste der von mir beobachteten Modificationen des Bichlornaphtalins stellen die schon erwähnten farblosen langen Nadeln dar, welche aus der alkoholischen Lösung der durch Destillation gewonnenen Masse zuerst herauskrystallisiren. Sie werden in reichlicher Menge erhalten. Sie sind spröde, schmelzen bei etwa 68° und erstarren bei 64°. — Concentrirt man die alkoholische Lösung etwas, so erhält man noch eine Krystallisation von denselben Nadeln oder von einem Gemenge dieser und der folgenden Modification.

Bei weiterem Verdunsten dieser Lösung, die Anfangs gelb gefärbt war, durch die Concentration aber eine dunklere Farbe erhalten hat, scheiden sich braune, ölige, beim Erkalten erstarrende Massen ab, woraus durch Krystallisation das Bichlornaphtalin nicht mehr rein gewonnen werden kann. Es ist nöthig, die getrocknete Masse der Destillation zu unterwerfen. Häufig genügt die einmalige Destillation derselben nicht, wie auch das Umkrystallisiren des Destillats aus Alkohol wiederholt ausgeführt werden muſs, um das Bichlornaphtalin farblos zu erhalten.

Aus der so gereinigten alkoholischen Lösung krystallisiren endlich farblose, stark glänzende, zugespitzte rhombische Nadeln oder Blätter, die meist sternförmig gruppirt, oder,

wenn die Nadeln sehr klein, zu kleinen weifsen Kugeln vereinigt sind. Sie sind spröde, schmelzen bei etwa 51° und erstarren bei 44°. Es scheint diese Modification mit der von Laurent *) beschriebenen, mit C bezeichneten, übereinzustimmen.

Häufig werden anstatt der eben erwähnten glänzenden Nadeln, oder gleichzeitig mit diesen bei der Krystallisation breite federförmige Blätter erhalten, welche gleichsam aus einem zarten Mittelnerv und je sechs bis acht rechtwinkelig abstehenden Seitennerven zusammengesetzt sind. Häufig beobachtete ich, dafs diese, unter Alkohol befindlich, nach einigen Tagen nicht mehr sichtbar, und an ihre Stelle die erwähnten glänzenden spitzen Nadeln getreten waren. Nach dem Trocknen besitzen sie eine blafsgelbe Farbe, sind wachsweich, nicht pulverisirbar, schmelzen bei etwa 51° und erstarren bei 49°. — Aus der gelben Farbe dieser Form läfst sich vermuthen, dafs sie nicht völlig rein ist; ich zähle sie zur zweiten Modification, mit welcher sie gleichzeitig auskrystallisirt.

Bei einer anderen Darstellung erhielt ich solche wachsweiche und gefärbte Krystalle, die mehr besenförmig ausgebildet waren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 67°, der Erstarrungspunkt bei 64°. Ich zähle sie zur ersten Modification.

Dritte Modification. Einmal erhielt ich stark perlglänzende Blätter, die in Alkohol etwas schwerer löslich sind, bei 98° schmelzen und bei 92° zu einer perlglänzenden Masse wieder erstarren.

Der Chlorgehalt aller genannten Modificationen wurde der Formel $C_{10}H_6Cl_2$ entsprechend gefunden.

*) Ann. chim. phys. LIX, 196.

Naphtochinonsulfosäure.

Läfst man die tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, welche bereits wiederholt mit Aether ausgezogen war, und die im Wesentlichen Schwefelsäure und schwefelsaures Kalium enthält, in mäfsig concentrirtem Zustande längere Zeit stehen, so scheiden sich an den Wänden und am Boden des Gefäfses braune krystallinische Rinden ab, welche das saure Kaliumsalz einer Sulfosäure darstellen, die von einem gechlorten Chinon des Naphtalins abzuleiten ist. Man sammelt die Krystallrinden an, wascht ab und trocknet auf Fliefspapier. Das erhaltene Salz wird in gepulvertem Zustande so oft mit verdünntem Alkohol oder mit Wasser allein gewaschen, als nöthig ist, um die letzten Reste des sauren schwefelsauren Kaliums zu entfernen, die dem Salze beigemengt sind. Endlich wird der Rückstand durch wiederholtes Kochen mit Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet. Man erhält so braune undurchsichtige krystallinische Massen, die zur Analyse verwendet werden können.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

1. 0,2058 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,2767 CO_2 und 0,0395 H_2O.
   0,2630 Grm. gaben 0,0702 SK_2O_4.
   0,3248 Grm. gaben 0,1365 ClAg und 0,0013 Ag*).
   0,2345 Grm. gaben 0,1584 $SBaO_4$.
2. 0,2333 Grm. gaben 0,0625 SK_2O_4.
   0,2870 Grm. gaben 0,1158 ClAg und 0,0068 Ag; und bei der Schwefelbestimmung 0,2088 $SBaO_4$.
3. 0,3633 Grm. lieferten 0,4900 CO_2 und 0,0560 H_2O.
   0,4134 Grm. lieferten 0,1102 SK_2O_4.

*) Sämmtliche hier angeführten Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Carius, mit Anwendung von Salpetersäure und chromsaurem Kali ausgeführt.

Die gefundenen Zahlen stimmen am Besten mit den für die Formel $C_{10}H_4KClSO_6$ berechneten überein.

	Gefunden			Berechnet.
	1.	2.	3.	
Kohlenstoff	36,63	—	36,77	36,73
Wasserstoff	2,12	—	1,70	1,22
Kalium	11,99	12,00	11,98	12,00
Chlor	10,52	10,74	—	10,87
Schwefel	9,27	9,98	—	9,79
Sauerstoff	—	—	—	29,89
				100,00.

Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich, auch in Alkohol sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und besitzt eine schön rothbraune Farbe, die sehr intensiv ist. Sie färbt Seide schön röthlich; Wolle wird auch bei Anwendung von Beizmitteln nicht gefärbt. — Zuweilen krystallisirt es in deutlicheren Formen, die rhombische Säulchen zu sein scheinen, aus. Es giebt ein bräunliches Pulver und verliert beim Trocknen etwas hygroscopisches Wasser. Metalllösungen rufen in der Lösung des sauren Salzes keine Niederschläge oder Farbenveränderungen hervor; nach der Neutralisation mit Ammoniak wird Silber aus der Lösung reducirt, essigsaures Blei verursacht eine blafsrothe, Chlorbaryum bei nicht zu grofser Verdünnung eine braune Fällung. Durch Zink und Salzsäure wird die Lösung leicht entfärbt.

Hält man ein Stückchen der Salzmasse in eine Flamme, so bläht es sich stark wurmförmig auf. Diese Eigenschaft besitzt in besonders hohem Grade das mit überschüssigem Kalk oder Baryt eingedampfte Salz.

Die freie Säure oder andere Verbindungen derselben habe ich bis jetzt nicht versucht, in reiner Form darzustellen.

Bei den späteren Versuchen dieser Art, die ich ausführte, und wobei ich die Mischung nach beendigtem Eintragen des chlorsauren Kaliums nicht wie bei dem ersten Versuche erwärmte, sondern mehrere Tage unter häufigem Umschütteln stehen liefs, behielt die Flüssigkeit ihre gelbrothe Farbe und nahm erst nach dem Verdünnen mit Wasser eine tiefbraune Farbe an. In diesem Falle zeigte das saure Kaliumsalz der Sulfosäure, welches übrigens in derselben Weise gewonnen wurde, wie das zuerst erhaltene, im Chlor- und im Wasserstoffgehalt eine Verschiedenheit von diesem. Es enthielt die anderthalbfache Menge Chlor, weshalb das Molecul der Säure verdoppelt werden mufste. Den Analysen zufolge entspricht die Zusammensetzung dieses Salzes am Meisten der Formel $C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12}$.

1. 0,2577 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,3283 CO_2 und 0,0422 H_2O.
   0,2414 Grm. gaben 0,1371 ClAg und 0,0099 Ag.
   0,2100 Grm. gaben 0,0530 SK_2O_4.
2. 0,3800 Grm. gaben 0,4285 CO_2 und 0,0550 H_2O.
   0,2594 Grm. lieferten 0,0640 $SBaO_4$.
   0,3183 Grm. lieferten 0,1943 ClAg und 0,0056 Ag; und bei der Schwefelbestimmung 0,2233 $SBaO_4$.

	Gefunden		Berechnet für die Formel, $C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12}$
	1.	2.	
Kohlenstoff	34,73	34,72	34,79
Wasserstoff	1,78	1,84	1,30
Kalium	11,34	11,34	11,36
Chlor	15,40	15,64	15,44
Schwefel	—	9,61	9,28
Sauerstoff	—	—	27,83
			100,00.

Bezüglich seiner Eigenschaften verhält sich dieses Salz wie das zuerst beschriebene $C_{10}H_4KClSO_6$; es giebt ein helleres Pulver und ist in Alkohol und Aether weniger schwerlöslich, als dieses.

Die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit dieser und der vorigen Verbindung in Aether oder anderen Lösungsmitteln außer Wasser gestattet nicht, die ganze Menge derselben, welche gebildet ist, oder die freie Säure direct von der schwefelsauren Flüssigkeit zu trennen. Scheidet man aus der letzteren die Schwefelsäure auf die eine oder andere Weise ab, so erhält man in reichlicher Menge eine braune syrupförmige Masse, woraus eine krystallisirte, zur Untersuchung geeignete Verbindung bisher nicht dargestellt werden konnte.

Die freie Säure scheint in reiner Form leicht aus dem Baryumsalze gewonnen werden zu können, welches sich indessen wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwierig rein darstellen läfst. Ich erhielt hieraus durch Abscheidung des Baryums eine hellrothbraune Lösung, woraus beim Eindunsten weiche glänzende gelbe Blättchen oder Nadeln krystallisirten.

Wie ich schon in einer vorläufigen Mittheilung *) ausgesprochen habe, vermuthe ich, dafs das zuerst erwähnte Salz $C_{10}H_4KClSO_6$ in der Weise gebildet wird, dafs Chloroxynaphtalinchlorür (Bichlornaphtochinon nach Graebe) $C_{10}H_4Cl_2O_2$ entsteht, welches mit dem in der Flüssigkeit reichlich vorhandenen sauren schwefelsauren Kalium unter Austritt von Chlorwasserstoff sich vereinigt, nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2SKHO_4 = C_{10}H_4KClSO_6 + HCl.$$

Diese Vereinigung findet nach beendigtem Eintragen des chlorsauren Kaliums beim Erwärmen oder bei mehrtägigem Stehen des Gemisches statt und giebt sich durch die allmälige Dunkelfärbung desselben zu erkennen.

*) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwissenschaften zu Marburg; Juli 1868.

Ich leite diese Verbindung A von einem Chinon des Naphtalins ab, dessen Entstehungsweise durch die Annahme erklärt wird, dafs zunächst Bichlorhydronaphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2$ gebildet wird, nach der Gleichung:

$$C_{10}H_8 + Cl_2O_3 = C_{10}H_6Cl_2O_2 + H_2O,$$

welches durch weitere Oxydation in Bichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$ übergeführt wird. Aehnlich der gleichzeitigen Bildung von Bichlorchinon und Chlorbenzol aus Bichlorhydrochinon, Chlorigsäure-Anhydrid und Benzol, welche von Carius *) beobachtet wurde, vermuthe ich, dafs die weitere Oxydation des Bichlorhydronaphtochinons unter gleichzeitiger Bildung des Bichlornaphtalins stattfindet, wie diefs folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(C_{10}H_6Cl_2O_2)_2 + C_{10}H_8 + Cl_2O_3 = (C_{10}H_4Cl_2O_2)_2 + C_{10}H_6Cl_2 + (H_2O)_2.$$

Für die bei der zweiten Darstellung gewonnene Verbindung $C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12}$ wäre die obige Erklärung nicht ausreichend. Man mufs hier annehmen, dafs nur ein Chloratom durch Hydroxyl ersetzt ist, und dafs sich ein Molecul Wasser mit der Verbindung vereinigt hat, nach der Gleichung:

$$(C_{10}H_4Cl_2O_2)_2 + (KHO_4S)_2 = C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12} + HCl.$$

Graebe **) hat schon gezeigt und durch Versuche nachgewiesen, dafs das zuerst von Laurent dargestellte Chloroxynaphtalinchlorür $C_{10}H_4Cl_2O_2$ als das Bichlorchinon des Naphtalins anzusehen ist. Aus demselben hat Graebe zwei Verbindungen ***) erhalten, die hier von besonderem Interesse sind: durch Reductionsmittel die Hydroverbindung $C_{10}H_6Cl_2O_2$, von ihm Bichlorbioxynaphtalin genannt, deren mögliche Bildung aus Naphtalin durch chlorige Säure oben erwähnt wurde; und ferner durch saures schwefligsaures

*) Diese Annalen CXLIII, 316.

**) Zeitschrift für Chemie IV, 118.

***) Diese Annalen CXLIX, 5.

Kalium eine Säure als Kaliumsalz, deren Entstehungsweise derjenigen des thiochronsauren Kaliums aus Tetrachlorchinon analog ist, und woraus es, der Bildung von Euthiochronsäure entsprechend, eine Säure $C_{10}H_6SO_6$ erhalten hat. Die letztere nennt Graebe Oxynaphtochinonsulfosäure; ob die von mir erhaltene Säure $C_{10}H_5ClSO_6$ zu derselben in naher Beziehung steht, kann einstweilen nicht beurtheilt werden; wahrscheinlich kommt ihr die doppelte Moleculargröfse zu.

Die chlorfreien Chinone des Naphtalins sind bisher nicht bekannt gewesen. Ich beschreibe im Folgenden eine Verbindung, die ich, soweit ich dieselbe bis jetzt untersucht habe, ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung zufolge für das Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ ansehe.

Ich erhielt diesen Körper in folgender Weise. Das Kaliumsalz $C_{10}H_4KClSO_6$ liefert bei der trockenen Destillation weifse, bei stärkerem Erhitzen gelbrothe Dämpfe, die sich rasch condensiren, während schweflige Säure in reichlicher Menge entweicht. Uebergiefst man nun das Destillat oder die gebliebene Kohle mit Aether, so erhält man eine goldgelbe, schön grün fluorescirende Lösung. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich hieraus in geringer Menge gelbe oder rothe Flocken ab, welche, wenn man sie nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, ein gelbes Sublimat aus zarten Blättchen liefern.

In etwas gröfserer Menge erhielt ich diese Substanz bei der Destillation der braunen, das Bichlornaphtalin enthaltenden Masse; oder, neben anderen noch nicht untersuchten Zersetzungsproducten, bei der Destillation des Rückstandes der Aetherauszüge, welche zur Gewinnung der chlorhaltigen Säure mehrfach mit Benzol ausgezogen und woraus die Phtalsäure ziemlich vollständig entfernt worden war. In beiden Fällen wurden am Ende der Destillation beim starken Erhitzen des kohligen Rückstandes gelbrothe Dämpfe ge-

bildet, die sich rasch condensirten. Durch Auskochen der Kohle mit Alkohol oder Aether erhielt ich in der schon erwähnten Weise eine gelbe fluorescirende Lösung, woraus nach der Destillation ein rothes Pulver sich abschied.

Durch Sublimation des letzteren zwischen zwei Glasschalen wurde ein prächtiges, äufserst zartes Sublimat erhalten, aus glänzenden dichroïtischen Nadeln oder Blättern, die orangeroth gefärbt und meist federförmig eingeschnitten sind.

Die bei der Analyse dieses Körpers gefundenen Zahlen führen zu der Formel $C_{10}H_6O_2$:

0,1730 Grm. gaben 0,4743 CO_2 und 0,0585 H_2O.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74,73	75,94
Wasserstoff	3,75	3,79
Sauerstoff	—	20,27
		100,00

In Alkohol oder Aether ist dieser Körper mit goldgelber Farbe löslich; die Löslichkeit ist eine geringe, jedoch genügt eine Spur, um die gelbe Farbe zu verleihen. Die Lösung in Aether zeigt grüne Fluorescenz, die alkoholische in geringerem Grade. Nach Zusatz von Ammoniak mit salpetersaurem Silber gekocht reducirt die Lösung Silber. Mit Zink und Salzsäure versetzt wird sie langsam entfärbt. Mit alkoholischem Kali behandelt giebt die Substanz eine dunkele Lösung; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner Purpurfarbe, und wird beim Verdünnen mit Wasser, wie es scheint unverändert, wieder abgeschieden. Beim Kochen derselben mit concentrirter Salpetersäure bei Gegenwart von Silber wird sie oxydirt und es scheiden sich beim Erkalten glänzende rhombische Blättchen aus, die sich wie phtalsaures Silber verhalten.

Die fortgesetzte Untersuchung wird mir hoffentlich gestatten, die Umstände festzustellen, unter denen dieses Chinon gebildet, oder wie es in rationeller Weise erhalten wird.

Einstweilen beschränke ich mich auf die gemachten kurzen Angaben, indem ich, bevor ich nicht gröfsere Mengen erhalten habe, die noch vorhandene Substanz vorerst zu weiteren Versuchen nicht verwenden will.

Ueberhaupt behalte ich mir vor, über die in dieser Abhandlung beschriebenen oder vorläufig erwähnten neuen Verbindungen weitere Mittheilungen zu machen.

Zum Schlusse sage ich Herrn Prof. Carius, in dessen Laboratorium obige Untersuchung ausgeführt wurde, für seine mir häufig ertheilten Rathschläge verbindlichsten Dank.

Marburg, März 1869.

Ueber die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe;

von *J. A. Groshans.*

1) Regnault hat Formeln;

$$X = A + BT + CT^2 \qquad (1)$$

gegeben, um die *totale Dampfwärme* eines Körpers zu berechnen; diefs ist bekanntlich die dafür nöthige Wärmemenge, dafs die Temperatur einer Flüssigkeit bis auf t° gehoben und die Flüssigkeit dann bei dieser Temperatur in Dampf verwandelt werde.

2) Durch Differentiiren der Formel 1:

$$\frac{dX}{dT} = B + 2CT \qquad (2)$$

würde man *die specifische Wärme des bei T° gesättigten* Dampfes erhalten, wenn die Formeln 1 dazu geeignet wären, diese Anwendung von ihnen zu machen.

3) Man kann indessen diese specifische Wärme nach anderen von Regnault gegebenen Formeln berechnen,

welche die Beziehungen zwischen den Spannkräften F der Dämpfe und den entsprechenden Temperaturen angeben, wie ich diefs weiter unten erklären werde.

4) Die Theorie zeigt:

1: dafs diese specifische Wärme dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist und dafs das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht für alle Körper eine constante Zahl ist, wenn man die chemischen Formeln so schreibt, dafs sie gleich grofsen Volumen entsprechen. So z. B. Wasser H_2O mit dem Atomgewicht 18; Schwefel S_2 mit dem Atomgewicht 64.

2: dafs die Multiplication dieser specifischen Wärme mit der absoluten Siedetemperatur (273 + s) als Product eine der latenten Verdampfungswärme L, bestimmt für den Druck von 760^{mm}, gleiche Zahl giebt.

5) Die folgende Tabelle giebt die specifischen Wärmen c; die Producte aus c in die Atomgewichte a, = ac; und die Producte aus c in die absoluten Siedetemperaturen (273 + s) = die latenten Verdampfungswärmen L.

Tabelle I.

Nr.	Name des Körpers	Chem. Formel	Siedep. (Regnault)	Atomgew. a	Spec. W. c	Product ac	L
1	Kohlensäure	CO_2	— 78,2°	44	0,398	17,6	77,6
2	Schwefelwasserstoff	H_2S	61,8	34	0,554	18,8	116,9
3	Ammoniak	NH_3	38,5	17	1,387	23,6	325,1
4	Methylchlorür	CH_3Cl	23,73	50,5	0,412	20,8	102,7
5	Methyläther	C_2H_6O	23,65	46	0,454	20,9	113,3
6	Schweflige Säure	SO_2	10,08	64	0,363	23,3	95,5
7	Aethylchlorür	C_2H_5Cl	+ 12,50	64,5	0,338	21,8	96,5
8	Cyanchlorür	CyCl	12,66	61,5	0,408	25,1	116,7
9	Borchlorid	BCl_3	18,23	117,4	0,173	20,3	50,4
10	Aether	$C_4H_{10}O$	34,97	74	0,298	22,1	91,8
11	Aethylbromür	C_2H_5Br	38,37	109	0,201	21,9	61,7

Nr.	Name des Körpers	Chem. Formel	Siedep. (Regnault)	Atomgew. a	Spec. W. c	Product ac	L
12	Schwefelkohlenstoff	CS_2	46,20	76	0,296	22,5	94,4
13	Aceton	C_3H_6O	56,30	58	0,393	22,8	129,4
14	Siliciumchlorid	$SiCl_4$	56,81	170	0,122	20,8	40,3
15	Chloroform	$CHCl_3$	60,16	119,5	0,186	22,3	62,1
16	Methylalkohol	CH_4O	66,78	32	0,840	26,9	285,6
17	Aethyljodür	C_2H_5J	72,60	156	0,132	20,6	45,5
18	Phosphorchlorid	PCl_3	73,80	137,5	0,155	21,3	51,1
19	Chlorkohlenstoff	CCl_4	76,50	154	0,144	22,2	50,4
20	Alkohol	C_2H_6O	78,26	46	0,602	27,7	211,4
21	Benzol	C_6H_6	80,36	78	0,293	22,9	103,7
22	Wasser	H_2O	100	18	0,478	26,6	551,2
23	Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	131,60	188	0,115	21,7	46,7
24	Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	159,15	136	0,174	23,6	75,1
25	Oxals. Methyl	$C_4H_6O_4$	164,20	118	0,217	25,6	94,9
26	Quecksilber	Hg	357,25	200	0,115	22,9	72,3
27	Schwefel	S_2	448,4	64	0,360	26,1	260,1

6) Die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Körper sind nach ihren Siedepunkten, s, geordnet, wie dieselben durch Regnault bestimmt worden sind; die mit einem Sternchen bezeichneten sind nach den von ihm gegebenen Formeln berechnet.

7) Ich gebe in dem Folgenden einige Vergleichungen, welche die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Verdampfungswärmen L und den in der vorhergehenden Tabelle stehenden beurtheilen lassen.

Für Aethylchlorür (Nr. 7 der Tabelle) ist L nach Regnault's Beobachtungen = 92,4; berechnet ist L = 96,5.

Für Aether (Nr. 10) fand Andrews L = 90,5, Person = 91,1, Regnault = 90,2; berechnet ist L = 91,8.

Für Schwefelkohlenstoff (Nr. 12) fand Andrews L = 86,7, Regnault = 86,6; berechnet ist L = 94,4.

Für Aceton (Nr. 13) fand Regnault L = 129,7; berechnet ist L = 129,4.

Für Chloroform (Nr. 15) fand Regnault L = 61,1; berechnet ist L zu 62,1.

Für Methylalkohol (Nr. 16) fand Andrews L = 263,7, Pierre 263,8; berechnet ist L = 285,6.

Für Aethyljodür (Nr. 17) fand Andrews L = 46,9; berechnet ist L = 45,5.

Für Phosphorchlorid (Nr. 18) fand Andrews L = 51,4; berechnet ist L = 51,1.

Für Chlorkohlenstoff CCl_4 (Nr. 19) fand Regnault L = 46,4; berechnet ist L = 50,4.

Für Alkohol (Nr. 20) fand Andrews L = 202,4, Person = 208,3, Regnault = 215,7; berechnet ist L = 211,4.

Für Benzol (Nr. 21) fand Regnault L = 92,8; berechnet ist L = 103,7.

Für Wasser (Nr. 22) fand Andrews L = 535,9, Person = 536,0, Regnault = 536,5; berechnet ist L = 551,2.

8) Aus der Tabelle I und den im Vorhergehenden besprochenen Uebereinstimmungen geht hervor, dafs man im Allgemeinen hat:

$$\frac{L}{278 + s} = c \qquad (3)$$

und:

$$ac = \text{Const.} \qquad (4)$$

welche Constante = 22 ungefähr ist.

Die folgende Tabelle enthält noch einige Uebereinstimmungen dieser Art.

Tabelle II.

Nr.	Name des Körpers	Formel	a	s	Latente Wärme L bei 0,760m	c	ac
1	Brom	Br_2	160	60	45,6 Andrews	0,137	21,9
2	Zinnchlorid	$SnCl_4$	258	113	30,5 „	0,079	20,4
3	Methyljodür	CH_3J	142	42	46,1 „	0,146	20,8
4	Oxals. Aethyl	$C_6H_{10}O_4$	146	182	72,7 „	0,160	23,4
5	Ameisens. Methyl	$C_2H_4O_2$	60	32	117,1 „	0,384	23,0
6	Ameisens. Aethyl / Essigs. Methyl	$C_3H_6O_2$	74	55	105,3 „ 110,2 „ 107,7 im Mittel	0,329	24,3
7	Essigs. Aethyl	$C_4H_8O_2$	88	74	92,7 Andrews 105,8 Person 112,5 Regnault 103,7 im Mittel	0,299	26,3

Nr.	Name des Körpers	Formel	a	s	Latente Wärme L bei 0,760m	c	ac
8	Butters. Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	95	87,3 Person	0,237	24,2
9	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	132	121,4 Person 120,2 Regnault 120,8 im Mittel	0,298	20,8
10	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	164	114,9 Person	0,263	23,1
11	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	175	103,5 Person	0,231	23,6

Die in den Columen c und ac stehenden Zahlen resultiren aus der Anwendung der Formeln 3 und 4 auf die beobachteten latenten Wärmen L.

9) Regnault hat bekanntlich die specifischen Wärmen einer grofsen Anzahl von Gasen und *nicht gesättigten* Dämpfen bestimmt; von letzteren 21, wenn man nur die Flüssigkeiten berücksichtigt, deren Siedepunkt oberhalb 0^0 liegt. Unter diesen 21 Körpern sind 12, deren specifische Wärmen nur wenig von den von mir für die gesätligten Dämpfe berechneten abzuweichen scheinen; multiplicirt man diese specifischen Wärmen, wie sie Regnault bestimmt hat, mit den Atomgewichten, so findet man nahezu dieselben constanten Zahlen, wie sie schon in Tabelle I stehen.

Tabelle III.

Nr. d. Tab. I	Name des Körpers	Formel	a	nicht gesätt. Dampf c	nicht gesätt. Dampf ac	gesätt. Dampf c	gesätt. Dampf ac
7	Aethylchlorür	C_2H_5Cl	64,5	0,274	17,7	0,338	21,8
11	Aethylbromür	C_2H_5Br	109	0,182	19,8	0,201	21,9
13	Aceton	C_3H_6O	58	0,412	23,9	0,393	22,8
14	Siliciumchlorid	$SiCl_4$	170	0,133	22,6	0,122	20,7
15	Chloroform	$CHCl_3$	119,5	0,157	18,8	0,186	22,2
18	Phosphorchlorid	PCl_3	137,5	0,131	18,0	0,155	21,3
20	Alkohol	C_2H_6O	46	0,451	20,7	0,602	27,7
	Aethylcyanür	C_2H_5Cy	55	0,425	23,3		
	Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	99	0,229	22,7		
	Arsenchlorid	$AsCl_3$	181,5	0,112	20,3		
	Zinnchlorid	$SnCl_4$	258	0,094	24,2		
	Titanchlorid	$TiCl_4$	192	0,126	24,2		

10) Zur Erklärung, wie ich die in Tabelle I stehenden specifischen Wärmen berechnet habe, will ich mich eines bekannten Beispieles bedienen.

Nehmen wir an, dafs ein Cylinder von 1 Quadratmeter Querschnitt 1 Kilogrm. Aetherdampf bei 35° und 0,76^{m}, enthalte, und dafs ein Kolben mit einem dafür, dafs kein Dampf austrete, genau hinreichenden und nöthigen Gewichte belastet sei; dieses Gewicht wird dem auf 1 Quadratmeter wirkenden mittleren Luftdruck, d. h. 10333 Kilogrm., gleich sein müssen. Das Volum des Aetherdampfes wird unter diesen Umständen 0,3412 Cubikmeter sein; berechnet man die Differenz des Druckes des Dampfes für $(s + 1)^0$ oder $(s + 1)^0$ *), so findet man für den Aether den Betrag dieser Differenz $= 27{,}33^{mm}$.

11) Man findet so für die ganze Arbeit T, die innere sowohl als die äufsere, welche durch das Verdampfen von 1 Kilogrm. Aether hervorgebracht wird :

$$T = 27{,}33 \,.\, 13{,}596 \,.\, 0{,}3412 \,.\, (273 + s) \qquad (5)$$

$= 39050$ Kilogramm-Meter (13,596 ist das specifische Gewicht des Quecksilbers). Wenn man die Arbeit mit 423,5 dividirt, so findet man $L = 92{,}2$

$$L = \frac{T}{423{,}5} \qquad (6)$$

12) Man hat ferner :

$$c = \frac{L}{273 + s} = 0{,}2993 \qquad (7)$$

und

$$ca = 0{,}2993 \,.\, 74 = 22{,}1 \qquad (8)$$

13) Ich will jetzt diese Formeln verallgemeinern, um sie auf alle Körper anwendbar zu machen.

Regnault hat, um die Resultate seiner Versuche auszudrücken, Formeln gegeben :

---

*) Man wird das Mittel aus diesen beiden Differenzen der Gröfsen des Drucks nehmen können.

$$\log F = a + b\alpha^t \qquad (9);$$

wo F den Druck eines Dampfes in Millimetern bedeutet, a, b und α Constanten sind, welche aus den experimentalen Bestimmungen abzuleiten sind, und t = der Temperatur T + o. — einer gewissen, für jeden Dampf anders anzunehmenden Zahl.

14) Durch Differentiirung der Formel 9 findet man für die Differenz des Drucks eines Dampfes, bei $(s + 1)^0$ oder $(s - 1)^0$, indem man T = s nimmt:

$$\frac{dF}{dt} = (2{,}30)^2 . \log . \alpha . b . \alpha^t . F \qquad (10)$$

für den Aether $\frac{dF}{dt} = 27{,}33$.

15) Um das Volum des Dampfes eines Körpers, bei $0{,}76^m$ und der Temperatur s, zu berechnen, habe ich die gewöhnlichen Constanten:

1,2932 = dem in Kilogrammen ausgedrückten Gewicht eines Cubikmeters Luft bei 0^0 und $0{,}76^m$;

0,03455 = der Hälfte des specifischen Gewichtes des Wasserstoffgases, bei 0^0 und $0{,}76^m$ (das spec. Gewicht der Luft = 1 gesetzt);

273 = der absoluten Temperaturen bei 0^0

angewendet. Dann berechnet sich das Volum V eines Kilogrm. Dampf eines Körpers nach der Formel

$$V = \frac{273 + s}{a} C, \qquad (11)$$

in welcher

$$C = \frac{a}{273 . 1{,}2932 . 0{,}03455} = 0{,}08198$$

(log: 8,91372)

16) Die Formel 5 wird, wenn man in ihr 27,33 durch $\frac{dF}{dt}$ und 0,3412 durch den Werth von V nach Formel 11 ersetzt, zu

$$T = \frac{dF}{dt} . 13{,}596 . \frac{(273 + s)^2}{a} \qquad (12)$$

und da nach Formel **6** $L = \frac{T}{423,5}$, so hat man :

$$L = \frac{dF}{dt} \cdot \frac{(273 + s)^2}{a} \cdot \frac{13,596}{423,5} C \qquad (13)$$

Setzt man in dieser Formel

$$\frac{13,596}{423,5} C = K = 0,002632$$

(log : 7,42028)

so findet man :

$$L = \frac{dF}{dt} \cdot \frac{(273 + s)^2}{a} K \qquad (14)$$

Man hat dann :

$$c = \frac{dF}{dt} \cdot \frac{(273 + s)}{a} K \qquad (15)$$

und

$$ac = \frac{dF}{dt} \cdot (273 + s) K \qquad (16)$$

Die Formeln **9** (die Regnault'schen) geben also direct nur die constanten Zahlen ac, welche die Tabelle I enthält.

17) Man kann noch die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe von Körpern nach dem folgenden Verfahren finden :

Es befinde sich in dem Cylinder (§ *10*) 1 Kilogrm. Dampf eines Körpers von der Temperatur t^0, welche etwas höher als s^0 sei, und unter dem Drucke von F^{mm}, wo F gröfser als 760 sei; das Volum dieses Dampfes wird ausgedrückt werden können (vgl. Formel **11**) durch die Formel

$$V = \frac{273 + t}{a} \cdot \frac{760}{F} C \qquad (17)$$

(Die Belastung des Kolbens wird immer als dem inneren Druck entsprechend angenommen.)

18) Nehmen wir an, dafs der Dampf sich so ausdehne, dafs der Druck F allmälig bis zu 760^{mm} abnehme, während die Temperatur t constant bleibe, so geht eine Arbeit T vor sich :

$$T = \frac{F}{760} \cdot 10333 \cdot 2,30 \cdot lo \frac{F}{760} \cdot V \qquad (18)$$

und man wird diese Arbeit zu Wärmeeinheiten, c', umwandeln können durch Division derselben mit 423,5 :

$$c' = \frac{T}{423,5} \qquad (19)$$

19) Nun findet man, dafs, wenn man die Zahl der Wärmeeinheiten, c', durch die Differenz der Temperaturen, (t — s), dividirt, der Quotient die mittlere specifische Wärme (des gesättigten Dampfes) zwischen t und s giebt; und wenn diese Temperaturen nur wenig, um 1 bis 5° z. B., unter einander verschieden sind, so nähert sich der Quotient der specifischen Wärme für die Siedetemperatur.

20) Man hat also für die specifische Wärme c :

$$c = \frac{c'}{t-s} \qquad (20)$$

Nimmt man die Formeln **17**, **18**, **19** und **20** zusammen, so findet man :

$$c = k \,.\, lo \frac{F}{760} \cdot \frac{273 + t}{a} \cdot \frac{1}{t-s} \qquad (21)$$

in welcher Formel

$$k = \frac{10333 \,.\, (2,30)}{423,5 \,.\, 273 \,.\, 1,2932 \,.\, 0,03455}$$

(log : 0,66326)

21) Die folgende Tabelle enthält einige Anwendungen der Formel **21** :

Tabelle IV.

Nr.	Name des Körpers	t	s Regnault	Wärme-einheiten	t—s	Spec. Wärme nach Formel 21	Spec. Wärme nach Tabelle I
1	Methylalkohol	— 20	— 22,73	1,614	3,73	0,433	0,412
2	Aethylchlorür	+ 15	+ 12,50	0,815	2,50	0,326	0,338
3	Cyanchlorür	+ 15	12,66	0,829	2,34	0,354	0,408
4	Aether	40	34,97	1,520	5,03	0,302	0,298
5	Aethylbromür	40	38,37	0,290	1,63	0,178	0,201
6	Schwefelkohlenstoff	50	46,20	1,022	3,80	0,269	0,296
7	Chloroform	65	60,16	0,891	4,84	0,184	0,186
8	Alkohol	80	78,26	1,029	1,74	0,591	0,602
9	Quecksilber	360	357,25	0,307	2,75	0,111	0,115
10	Schwefel	450	448,39	0,584	1,61	0,362	0,360

22) Da Regnault gefunden hat, dafs die latente Verdampfungswärme mit dem Steigen der Temperatur und des Drucks rasch kleiner wird, so mufs diefs auch für die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe statt haben.

Für zwei Temperaturen t_a und t_b, wo $t_a > t_b$, welche den Drucken F_a und F_b entsprechen, wird die Formel **21** :

$$c = k \cdot \log \frac{F_a}{F_b} \cdot \frac{273 + t_a}{a} \cdot \frac{1}{t_a - t_b} \quad (22)$$

Die folgende Tabelle enthält die specifischen Wärmen des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 230°.

Tabelle V.

Specifische Wärme (und latente Verdampfungswärme) des gesättigten Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen.

t_a	t_b	t im Mittel	mittlere absolute Temperatur	specifische Wärme c	latente Verdampfungswärme	
					berechnet (L)	beobachtet von Regnault
+ 5	— 5	0	273	2,286	624,1	606,5
26	+24	25	298	1,925	573,7	
51	49	50	323	1,792	578,8	571,6
76	74	75	348	1,698	566,6	
101	99	100	373	1,484	553,5	536,5
126	124	125	398	1,360	541,3	
151	149	150	423	1,263	534,3	500,7
176	174	175	448	1,178	525,1	
201	199	200	473	1,096	518,4	464,3
232	231	231,5	504,5	1,006	507,5	

23) Die berechneten latenten Verdampfungswärmen in der vorhergehenden Tabelle sind die Producte aus den absoluten mittleren Temperaturen in die specifischen Wärmen; man sieht, dafs diese latenten Wärmen nicht eine regelmäfsige Reihe abnehmender Zahlen bilden. Bei 25° ist L = 573,7, bei 50° = 578,8, und bei 75° = 566,6;

es hat also ein Maximum in der Nähe von 50° statt. Man findet in der That :

t_a	t_b	L
47	46	577,8
48	47	579,8 (Maximum)
49	48	579,1
50	49	578,9

Ein Minimum hat bei 95,5° statt :

t_a	t_b	L
95	94	557,8
96	95	554,9
97	96	555,5

Das sind solche anscheinende Unregelmäfsigkeiten, welche man gewöhnlich als auf der Wirkung von Molecularkräften beruhend betrachtet, verschieden für jeden Körper, deren Untersuchung dazu beitragen kann, die Differenzen zwischen den Resultaten der Rechnung und denen der Beobachtung nach und nach kleiner werden zu lassen.

24) Die Constanten 273, 10333, 423 u. s. w. zeigen einige zufällige und in gewisser Beziehung bemerkenswerthe Coïncidenzen, sofern dieselben zur Unterstützung des Gedächtnisses dienen können; es ist vielleicht nützlich, auf sie aufmerksam zu machen oder an sie zu erinnern.

Nimmt man an, dafs in dem Cylinder (§ *10*) sich ein Kilogrm. Wasserstoff befinde, so wird dieses Gas, bei 0° und 0,76^m, 11,19 Cubikmeter erfüllen.

Erhöht sich seine Temperatur um 1 Grad, so wird eine äufsere Arbeit T hervorgebracht sein :

$$T = \frac{10333 . 11,19}{273} = 423,53 \qquad (28)$$

Der Betrag dieser Arbeit ist also genau der Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme.

25) Diese Arbeit, zu Wärme umgewandelt, ist gleich einer Wärmeeinheit; also für H_2 = 2 Wärmeeinheiten, und

2 Wärmeeinheiten auch für O_2 mit dem Atomgewicht 32 und für N_2 mit dem Atomgewicht 28.

26) Man wird drei Arten specifischer Wärme unterscheiden können :

1 : die äufsere specifische Wärme, welche sich zu äufserer Arbeit umsetzt oder solche Arbeit hervorbringt;

2 : die innere specifische Wärme, welche eine innere Arbeit hervorbringt;

3 : die totale specifische Wärme, welche zur Erhöhung der Temperatur eines Körpers um 1^0 nöthig ist.

27) Die äufsere specifische Wärme ist für die Atomgewichte der einfachen Gase, H_2, O_2, N_2, also $= 2$.

28) Die äufsere specifische Wärme für die Atomgewichte hat bei gesättigten Dämpfen, bei s^0 und $0{,}76^m$, genau denselben Werth 2.

29) Berechnet man z. B. nach Formel 11 das Volum von einem, in dem Cylinder (§ *11*) enthaltenen Kilogrm. Aetherdampf, bei 35^0 und $0{,}76^m$, so findet man :

$$V = \frac{273 + 35}{74} \cdot \left\{\frac{1}{273 \,.\, 1{,}2932 \,.\, 0{,}03455}\right\} \qquad (24)$$

30) Die äufsere Arbeit für Einen Grad bei der Temperatur s berechnet sich nach der Formel :

$$T = \frac{10333}{273 + 35} \cdot V, \qquad (25)$$

und da man nach der Formel 19 hat :

$$c' = \frac{T}{423{,}5}$$

ergiebt sich die Zahl der Wärmeeinheiten durch die Formel :

$$c' = \frac{1}{74} \cdot \frac{10333}{423{,}5 \,.\, 273} \cdot \frac{1}{1{,}2932 \,.\, 0{,}03455}; \qquad (26)$$

in der letzten Formel bedeutet der Buchstabe c', Wärmeeinheiten, zugleich die äufsere specifische Wärme, welche ich mit ce bezeichnen werde.

Substituirt man in die Formel **26**

$$c' = ce \text{ und } \frac{1}{1{,}2932 \,.\, 0{,}03455} = 22{,}38$$

so wird sie zu

$$ce = \frac{1}{74} \cdot \frac{1{,}0333 \,.\, 22{,}38}{423{,}55 \,.\, 273}, \qquad (27)$$

und da aus der Formel **23**

$$\frac{10333 \,.\, 22{,}38}{423{,}55 \,.\, 273} = 2$$

resultirt, so wird die Formel **27** für den Aether:

$$ce = \frac{1}{74} \cdot 2$$

und für einen Körper im Allgemeinen:

$$ce = \frac{2}{a} \qquad (28)$$

31) Folglich ist die äufsere specifische Wärme für die Atomgewichte der gesättigten Dämpfe = 2.

32) Wenn auch aus wiederholten Versuchen hervorgehende neue Bestimmungen das eben angegebene einfache Verhältnifs stören können, kann man doch jetzt schon die Bemerkung machen, dafs die complicirten Constanten K und k der Formeln **14** und **21** durch bekannte Zahlen ausgedrückt werden können; nämlich:

$$K = \frac{1}{380} \qquad \text{und } k = 2 \,.\, 2{,}30258,$$

wo 380 die Hälfte von 760 (dem Normaldruck in Millimetern) und 2,30258 der Modul der gemeinen Logarithmen.

33) Wenn die totale specifische Wärme für die Atomgewichte der gesättigten Dämpfe bei 760^{mm} Druck wirklich eine constante Zahl, ungefähr = 22, ist, so ist das Verhältnifs zwischen der äufseren und der totalen specifischen Wärme für alle Körper dasselbe und = 2 : 22 oder = 1 : 11. Dieses Verhältnifs ändert sich mit dem Druck; es wird kleiner in dem Mafse, als der Druck gröfser wird.

34) Ist in der Formel **16** ac eine constante Zahl (nehmen wir an, es sei = 22), so geht aus dieser Formel hervor, dafs das Product

$$\frac{dF}{dt} \cdot (273 + s)$$

auch eine constante Zahl sein mufs, und da $K = \frac{1}{380}$ ist (§ *32*), so hätte man nahezu aus Formel **16** :

$$\frac{dF}{dt} \cdot (273 + s) = 380 \times 22 = 8360 \qquad (\mathbf{29})$$

35) Die folgende Tabelle enthält einige dieser Producte :

	$\frac{dF}{dt}$	s	Product (Formel **29**)
Ammoniak	38,3	— 38,5	8988
Schweflige Säure	33,1	— 10,1	8870
Aethylchlorür	29,1	+ 12,5	8314
Aethylbromür	26,9	38,4	8372
Schwefelkohlenstoff	26,9	46,2	8574
Aceton	26,4	56,3	8692
Chloroform	25,5	60,2	8497
Methylalkohol	30,2	66,8	10261
Alkohol	30	78,3	10539
Wasser	27,2	100	10142
Quecksilber	13,9	357,2	8751
Schwefel	12,2	448,4	8801.

36) Die zwischen den *Producten* in dieser Tabelle auftretenden Differenzen sind von derselben Art, wie die zwischen den Producten ac in der Tabelle I; die respectiven Zahlen sind nur viel gröfser.

37) Nehmen wir für einen Augenblick die Formel **29** als eine ganz richtige an, so erhält man, wenn man in ihr $s = 0$ setzt :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{8360}{273} = 30{,}6.$$

38) Für ein permanentes Gas würde man haben :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{760}{273} = 2{,}784.$$

Der Quotient $\frac{30,6}{2,784} = 11$ giebt wieder dasselbe Verhältnifs, welches (§ 33) als zwischen den zwei specifischen Wärmen : der äufseren und der totalen, gesättigter Dämpfe statthabend angegeben wurde.

Rotterdam, October 1868.

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Erlangen.

I. Ueber einige Derivate des Kreosols;

von *Max Biechele.*

(Auszug aus Dessen Inaugural-Dissertation.)

Durch die neueren Arbeiten von Hlasiwetz *), Hugo Müller **) und v. Gorup-Besanez ***) war nicht nur die Eigenthümlichkeit des Kreosols gegenüber dem Phenol aufser Zweifel gesetzt, sondern auch erwiesen, dafs als Hauptbestandtheile des ächten Kreosots *Kreosol* oder *Homogwajacal* $C_8H_{10}O_2$ und *Gujacol* $C_7H_8O_2$, beide Verbindungen auch Bestandtheile des rohen Gujacols von Sobrero und Völckel, zu betrachten seien, und zwar in der Art, dafs bald der eine bald der andere Bestandtheil in den Handelsproducten vorwaltet. So enthielt das vor vielen Jahren von

*) Diese Annalen CVI, 339.

**) Zeitschr. f. Chemie u. Pharm., 1864, S. 103.

*) Diese Annalen CXLIII, 129.

Gerup-Besanez*), später von Hlasiwetz untersuchte *mährische* Buchenholztheerkreosot, sowie das von Müller untersuchte *englische* hauptsächlich Kreosol, während das in jüngster Zeit von Gerup-Besanez untersuchte rheinische Buchenholztheerkreosot sich als ein Gemenge von Kreosol und Guajacol erwies, in welchem jedoch der letzte Gemengtheil bedeutend vorwaltete.

Nachdem einmal das Auftreten derartiger Homologen unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes constatirt war, konnte unschwer vorausgesehen werden, dafs auch die Producte einer und derselben Fabrik in ihrer Zusammensetzung ähnliche Verschiedenheiten darbieten, und darin bald das Kreosol bald das Guajacol in vorwaltender Menge enthalten sein würden. Dafs diese Voraussetzung für das rheinische Kreosot zutrifft, lehren die nachstehenden Beobachtungen, welche in diesem Punkte mit jüngst von K. Frisch**) erhaltenen Resultaten übereinstimmen.

Professor v. Gerup-Besanez machte bei einer *zweiten* Sendung des ihm zur Disposition gestellten Kreosots die Erfahrung, dafs dasselbe bei Behandlung mit Jod und Phosphor eine ungleich geringere Menge Oxyphensäure (Pyrocatechin) lieferte, wie jenes der ersten Sendung; auch fand er, dafs dieses Kreosot nicht wie jenes der ersten Sendung die *saure Kaliumverbindung des Guajacols*: $\left.\begin{matrix}C_7H_7KO_2\\C_7H_8O_2\end{matrix}\right\} + H_2O$ lieferte, sondern, wie wenigstens eine Kaliumbestimmung ergab, *neutrales Kreosol-Kalium*: $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$.

Dieses veranlafste ihn, mich zu einer näheren Prüfung dieses Kreosots aufzufordern, und nachdem sich, wie die sofort zu beschreibenden Beobachtungen lehren, ergeben

*) Diese Annalen LXXXVI, 223.

**) Journal f. pract. Chemie C, 223.

hatte, dafs das fragliche Kreosot fast nur aus Kreosol bestand, wurde die Untersuchung auf einige Derivate des Kreosols ausgedehnt.

Die erlangten Resultate erlaube ich mir im Folgenden mitzutheilen.

Das untersuchte Buchenholztheerkreosot stellte eine ölige, gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, deren specifisches Gewicht bei $16^0 = 1{,}087$ gefunden wurde. Bei der Destillation verhielt es sich folgendermafsen: Bei 80^0 beschlug sich die Retorte mit Wasserdampf, und es ging bis 120^0 eine milchigtrübe Flüssigkeit über. Das Thermometer stieg dann rasch, und nun ging bis 212^0 der gröfste Theil des Kreosots wasserhell in öligen Streifen über. Zuletzt stieg das Thermometer bis 220^0, und das Destillat war etwas gelblich gefärbt. Der geringe Rückstand in der Retorte bestand aus einer braunen Masse, die beim Erkalten fest wurde.

Kreosol-Kalium. Die Darstellung dieses Salzes wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Zuerst wurde das von Hlasiwetz angegebene nachstehende Verfahren eingeschlagen. 100 Grm. Kreosot wurden mit 50 Grm. Aetzkali in einen geräumigen Kolben gebracht, der eine seitliche Tubulatur besafs. Ueber den Hals desselben wurde eine Caoutchouckappe gezogen mit zwei Röhren; durch eine war der Kolben mit einem Wasserstoffgasapparat in Verbindung gesetzt, und durch die andere wurde ein Thermometer eingesenkt. Die seitliche Tubulatur verband man mittelst eines Caoutchoucschlauches mit einem Gefäfse, in dem sich Aether befand (etwa das doppelte Volumen des angewendeten Kreosots) und das gut abgekühlt wurde. Durch eine zweite Oeffnung des Stopfens war letzteres Gefäfs mit einem umgekehrt gestellten Liebig'schen Kühler in Verbindung gesetzt. Der Kolben, in dem sich die Mischung von Kreosot mit Aetzkali befand, wurde nun auf einem Sandbade allmälig

erwärmt, indem fortwährend Wasserstoffgas durch den Apparat geleitet wurde. Die Wände des Kolbens beschlugen sich mit Wasser, das Kali löste sich auf, und es entstanden zwei Schichten. Bei etwa 140° trat eine sehr stürmische Einwirkung ein, indem sich viel Wasserdampf entwickelte. Nach dieser Reaction wurde der Kolben von dem Sandbade in der Weise gehoben, dafs die obere Schichte langsam in den Aether flofs. Der Aether fing stark zu kochen an, die Dämpfe desselben condensirten sich in dem Liebig'schen Kühler und flofsen zurück. Die ätherische Lösung erstarrte schon während des Eingiefsens, und wurde zuletzt ganz fest. Nach dem Erkalten wurde die seifenartige Masse von der Mutterlauge befreit, und einigemal zwischen Fliefspapier in einer Schraubenpresse stark ausgeprefst. Das von der Mutterlauge befreite Salz zeigte eine graulich-weifse Farbe, während anhängende Mutterlauge dasselbe violett und braun färbte. Um diese Kaliumlösung rein zu erhalten, wurde dieselbe in wenig kochendem absolutem Alkohol gelöst; nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem weifsen Krystallbrei. Das Salz wurde unter der Luftpumpe über Aetzkali getrocknet.

Auf andere Weise wurde dieses Salz gewonnen, indem man eine sehr concentrirte weingeistige Kalilösung in eine ätherische Lösung von rectificirtem Kreosot schüttete, worauf die ganze Masse nach kurzer Zeit erstarrte. Das von der Mutterlauge abgeprefste Salz wurde etwas mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet.

Beide nach diesen verschiedenen Methoden dargestellten Salze ergaben, mit chromsaurem Blei der Elementaranalyse unterworfen, übereinstimmende Zahlen.

I. 0,244 Grm. gaben 0,410 Kohlensäure = 0,112 Kohlenstoff, und 0,134 Wasser = 0,015 Wasserstoff.

II. 0,325 Grm. gaben 0,545 Kohlensäure = 0,148 Kohlenstoff, und 0,170 Wasser = 0,019 Wasserstoff.

I. 0,430 Grm. gaben 0,180 schwefelsaures Kali = 0,080 Kalium.

II. 0,511 Grm. gaben 0,213 schwefelsaures Kali = 0,095 Kalium.

Hieraus berechnet sich für dieses Salz die Formel: $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$, jene des von Hlasiwetz zuerst dargestellten *neutralen Kreosol-Kaliums*, wie nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	45,24	45,90	45,53
H_{13}	13	6,12	6,14	5,85
K	39,2	18,47	18,60	18,59
O_4	64	30,17	29,36	30,03
	212,2	100,00	100,00	100,00.

Kreosol. Das neutrale Kalisalz wurde in Wasser gelöst und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als sich noch braunes Oel abschied. Das auf dem Wasser schwimmende Oel wurde einigemal mit Wasser gewaschen, mit einer Pipette vorsichtig abgenommen, in ein hohes Glas gebracht, und so viel wie möglich noch das Wasser durch Aufsaugenlassen mittelst Fliefspapier entfernt. Um das Oel zu rectificiren, wurde es vorher getrocknet, indem man es unter fortwährendem Ueberleiten von Wasserstoffgas in einer Retorte auf 150 bis 160° so lange erhitzte, bis sich kein Wasseranflug mehr zeigte. Dann brachte man das Oel in eine vorher erwärmte Retorte, und destillirte nun mit eingesenktem Thermometer. Bei 209° fing es zu sieden an, und es ging bis 220° ein wasserhelles farbloses Oel über, der bei weitem gröfste Theil. Eine kleine Menge, die etwas gelb gefärbt war, ging noch bis 226° über. In der Retorte blieb ein geringer bräunlicher Rückstand.

Das reine farblose Oel hatte ein starkes Lichtbrechungsvermögen, roch angenehm, und bekam beim längeren Auf-

bewahren einen Stich in das Gelbe. Bei jeder Destillation in einem lufthaltigem Gefäfse zersetzte sich ein kleiner Theil. Mit Ammoniak geschüttelt erstarrte es zu einem weifsen Krystallbrei. Mit Silbersolution erwärmt bekam man einen Silberspiegel. In Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung versetzt erzeugte es eine prachtvoll grüne Färbung.

Die Analyse des Oeles ergab, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, folgende Resultate :

I. 265 Grm. gaben 0,674 Kohlensäure = 0,184 Kohlenstoff, und 0,181 Wasser = 0,021 Wasserstoff.

II. 0,238 Grm. gaben 0,611 Kohlensäure = 0,166 Kohlenstoff, und 0,154 Wasser = 0,017 Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zur Zusammensetzung des Kreosol's: $C_8H_{10}O_2$, wie nachstehende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergiebt:

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	69,56	69,43	69,74
H_{10}	10	7,25	7,92	7,14
O_2	32	23,19	22,65	23,12
	138	100,00	100,00	100,00.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Kreosot.

30 Grm. wiederholt rectificirtes Kreosot wurden mit der gleichen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wobei eine geringe Erhitzung und Bräunung eintrat, und dann mehrere Stunden im Wasserbade auf 60° erhitzt. Es färbte sich intensiv roth und wurde beim Erkalten sehr dick. In Wasser löste sich die Masse mit violetter Farbe vollkommen auf. Die wässerige Lösung enthielt, wie die unten folgenden Beobachtungen lehren, *Kreosolsulfonsäure* :

$C_8H_{10}SO_5$ oder $C_8H_9O_2 . SO_3H$.

Die freie Säure wurde aus dem kreosolsolfosauren Blei dargestellt, indem man in die wässerige Lösung so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis alles Blei gefällt war. Vom Schwefelbrei abfiltrirt, wurde die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft, worauf sie in die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht wurde. Nach mehreren Tagen war die Säure in einen dicken hellgelben Syrup verwandelt, der keine Spur von Krystallisation zeigte, und aus der Luftpumpe gebracht sich schnell bräunte. An der Luft zog die Säure rasch Wasser an.

Kreosolsulfonsaure Salze.

Kreosolsulfonsaurer Baryt. — Die wässerige Lösung der Kreosolsulfonsäure wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt, und im Wasserbade bis zur Krystallhautbildung eingedampft. Unter der Luftpumpe war fast die ganze Masse nach ein paar Tagen erstarrt, worauf die geringe Menge Mutterlauge abgegossen und die ausgeschiedene Masse auf einem Filter gesammelt wurde. Unter dem Mikroscope zeigte sie sich aus stark lichtbrechenden sphärischen Moleculen bestehend. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Das unter der Luftpumpe getrocknete Salz wurde analysirt und gab folgende Resultate.

Mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,366 Grm. Substanz 0,450 Kohlensäure = 0,123 Kohlenstoff, und 0,112 Wasser = 0,012 Wasserstoff.

0,480 Grm. des Salzes gaben mit etwas Schwefelsäure übergossen, vorsichtig zur Trockne eingedampft und geglüht, 0,190 schwefelsauren Baryt = 0,111 Baryum.

0,449 Grm. gaben in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt 0,182 schwefelsauren Baryt = 0,106 Baryum.

Die Schwefelbestimmung wurde nach der Methode von Carius gemacht, indem man die Substanz in ein Glaskügelchen mit fein ausgezogenen Spitzen brachte und dieses in eine

Glasröhre einschmolz, die zur Hälfte mit Salpetersäure gefüllt war. Durch starkes Schütteln des Kügelchens in der Röhre wurden dessen feine Spitzen abgebrochen, und die Röhre wurde dann einige Stunden im Luftbade bis 120° erwärmt. Der Inhalt derselben wurde nach dem Erkalten mit Chlorbaryum gefällt.

I. 0,209 Grm. gaben 0,164 schwefelsauren Baryt = 0,022 Schwefel.
II. 0,401 Grm. gaben 0,332 schwefelsauren Baryt = 0,045 Schwefel.

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel: $C_8H_9BaSO_5$, wie nachstehende berechnete und gefundene Werthe ergeben:

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	33,62	33,60	
H_9	9	3,15	3,28	
Ba	68,5	23,99	23,13	23,60
S	32	11,21	10,52	11,22
O_5	80	28,03	29,47	
	285,5	100,00	100,00	

Kreosolsulfonsaures Blei. — Kreosolsulfonsäure wurde in Wasser gelöst und so lange mit frisch gefälltem kohlensaurem Blei unter Erwärmung versetzt, bis die Lösung neutral reagirte. Im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft wurde es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz stellte eine hellgelbe Masse dar, die unter dem Mikroscope feine Nadeln zeigte. Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser, auch in Aether und Alkohol.

0,502 Grm. des Salzes gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,561 Kohlensäure = 0,152 Kohlenstoff, und 0,125 Wasser = 0,014 Wasserstoff.

0,692 Grm. gaben 0,330 schwefelsaures Blei = 0,224 Blei.

Das Salz hat demnach die Formel: $C_8H_9PbSO_5$, wie die nachstehenden berechneten und gefundenen Werthe ergeben:

	Berechnet		
C_8	96	29,94	30,27
H_9	9	2,80	2,78
Pb	103,57	32,30	32,37
S	32	9,98	
O_5	80	24,98	
	320,57	100,00	

Kreosolsulfonsaures Kali, $C_8H_9KSO_5$. — Eine wässerige Lösung von kreosolsulfonsaurem Blei wurde mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, die Lösung filtrirt und im Wasserbade bis zur Krystallhautbildung eingedampft. Unter die Luftpumpe gebracht krystallisirte das kreosolsulfonsaure Kali in dünnen, zu Warzen vereinigten Nadeln. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, gar nicht in Aether. Aus einer wässerigen Lösung fällt Alkohol das Salz als grauweifses Pulver. Mit Aether läfst sich die wässerige Lösung nicht mischen, sondern es bilden sich zwei Schichten.

Versetzt man eine wässerige Lösung des kreosolsulfonsauren Kali's mit Chlorbaryum, mit schwefelsaurer Magnesia oder mit Chlorcalcium, so erhält man keine Fällung. Mit schwefelsaurem Kupfer färbt sich die Lösung grasgrün, mit schwefelsaurem Eisenoxydul blaugrün, mit Eisenchlorid intensiv blau. Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht ein weifser Niederschlag, der schnell am Lichte grau wird.

0,822 Grm. gaben 0,282 schwefelsaures Kali = 0,126 Kalium.

Die Formel $C_8H_9KSO_5$ verlangt :

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	37,48	
H_9	9	3,51	
K	39,11	15,27	15,32
S	32	12,49	
O_5	80	31,25	
	256,11	100,00.	

Kreosolsulfonsaures Kupfer, $C_8H_9CuSO_5$. — Kreosolsulfonsaurer Baryt wurde in wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die grüne Lösung im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Unter die Luftpumpe gebracht trocknete es zu einer dunkelgrünen Masse ein, die unter dem Mikroscope haarfeine Nadeln darstellte. In Wasser ist dieses Salz sehr leicht löslich, auch in kochendem Weingeist, woraus es beim Erkalten als grünes krystallinisches Pulver niederfällt.

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Kreosot.

Gleiche Molecule rectificirtes Kreosot und Phosphorchlorid wurden in Wechselwirkung gebracht, indem man in das Kreosot nach und nach Phosphorchlorid eintrug. Es entstand immer eine sehr heftige Reaction, wobei sich unter starker Erwärmung reichlich Salzsäuredämpfe entwickelten. Nachdem die Einwirkung in der Kälte aufgehört, wurde die Mischung mehrere Stunden lang im Wasserbade erhitzt, bis die ganze Masse sich verflüssigte, worauf man das braune ölige Product in eine Retorte brachte und bei guter Abkühlung destillirte. Die Flüssigkeit fing schon bei 50° zu kochen an, und bei etwa 120° trat eine sehr stürmische Reaction ein, so dafs man ein Uebersteigen nur durch sehr vorsichtiges Erhitzen verhindern konnte. Von diesem Punkte an ging die Destillation vollkommen ruhig von statten. Bis 160° ging nur Salzsäure und Phosphoroxychlorid über. Dieses Destillat rauchte sehr stark an der Luft, und zersetzte sich mit Wasser zusammengebracht stürmisch unter starker Wärmeentwickelung zu Salzsäure und Phosphorsäure. Von 160 bis 250° stieg das Thermometer ziemlich rasch, und es destillirte hauptsächlich von 240 bis 250° eine ölige, wenig gelb gefärbte Flüssigkeit über. Ueber 250° war das Destillat

stark gelb gefärbt, und hatte einen höchst unangenehmen, zwiebelartigen Geruch. In der Retorte blieb eine bedeutende Menge von kohligem Rückstande, der sich in Natronlösung theilweise löste und Phosphorsäure enthielt.

Das von 160 bis 250° übergegangene Destillat wurde mit Wasser behandelt, wobei keine bemerkliche Einwirkung stattfand, und nachdem es einige Mal schnell mit Wasser gewaschen war, wurde es in einen Scheidetrichter gebracht und sorgfältig vom Wasser getrennt. Bei der Rectification dieses Oeles ging zuerst wenig trübes wasserhaltiges Oel über; dann destillirte von 180 bis 190° eine farblose Flüssigkeit, die noch zweimal der Rectification unterworfen einen constanten Siedepunkt bei 185° zeigte. Ueber dieser Temperatur gingen nur noch wenige Tropfen gelb gefärbtes Oel über. Die Ausbeute war stets eine sehr geringe, indem man von 100 Grm. Kreosot kaum 10 Grm. erhielt.

Dieses Destillat stellt eine leicht bewegliche, ölige, wasserhelle Flüssigkeit dar von sehr schwach saurer Reaction und starkem Lichtbrechungsvermögen. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,028, und färbt sich nach einiger Zeit etwas bräunlich. Es besitzt einen schwach stechenden, nicht unangenehmen Geruch, einen sehr scharfen Geschmack, und ist in Wasser nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber, mit Eisenchlorid eine sehr schöne grüne Färbung; mit Ammoniak geschüttelt färbt es sich dunkelbraun. Mit Alkalien behandelt zersetzte es sich, indem es das Chlor an das Alkali abgab.

Das Destillat wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab folgende Resultate:

I. 0,387 Grm. gaben 0,871 Kohlensäure = 0,237 Kohlenstoff, und 0,210 Wasser = 0,023 Wasserstoff.

II. 0,353 Grm. gaben 0,796 Kohlensäure = 0,217 Kohlenstoff, und 0,183 Wasser = 0,020 Wasserstoff.

Die Chlorbestimmung ergab :

I. 0,217 Grm. gaben 0,199 Chlorsilber = 0,049 Chlor.
II. 0,331 Grm. gaben 0,305 Chlorsilber = 0,075 Chlor.

Daraus berechnet sich die Formel : C_8H_9OCl, wie beistehende Werthe ergeben.

	Berechnet			
C_8	96	61,34	61,24	61,47
H_9	9	5,75	5,94	5,66
O	16	10,23	10,24	10,21
Cl	35,5	22,68	22,58	22,66
	156,5	100,00	100,00	100,00.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Kreosot entsteht demnach das Chlorür des Kreosols, C_8H_9OCl, *Kreosylchlorür*, Phosphoroxychlorid und Salzsäure.

$$C_8H_{10}O_2 + PCl_5 = C_8H_9OCl + PCl_3O + HCl.$$

Die aufserordentlich leichte Zersetzbarkeit, welche das Kreosylchlorür zeigt, macht es mindestens sehr wahrscheinlich, dafs sich das Chlor darin an besonders angreifbarer Stelle befinde. Betrachtet man das Kreosol als *methylirtes Guajacol*, d. h. als den sauren Methyläther des Homobrenzkatechins, so erhalten wir für diese Verbindungen nach der Kekulé'schen Theorie nachstehende Formelausdrücke :

$C_6H_4\{OH\{OH$	$C_6H_4\{OCH_3\{OH$	$C_6H_3\{CH_3\{OH\{OH$	$C_6H_3\{CH_3\{OCH_3\{OH$
Brenzkatechin (Oxyphensäure)	Guajacol (Oxyphensäure-Monomethyläther)	Homobrenzkatechin (Homoxyphensäure)	Kreosol (Homoxyphensäure-Monomethyläther).

Entstände nun das Kreosylchlorür durch Vertretung des Hydroxyls durch Chlor, so erhielte dasselbe die Formel :

$$C_6H_3\{CH_3\{OCH_3\{Cl$$

und es würde das Chlor dem Benzolkern zugehören. Nun wissen wir aber, dafs die gechlorten Benzolderivate, in welchen das Chlor Wasserstoff des Benzolkerns substituirt,

wie *Monochlorbenzol*, *Monochlortoluol*, durch grofse Beständigkeit ausgezeichnet sind, während jene, in welchen das Chlor den Seitenketten angehört, wie z. B. *Benzylchlorür*, ihr Chlor sehr leicht austauschen und sich wie gewöhnliche Chlorüre verhalten. Geht man von diesen Gesichtspunkten aus, so bliebe für die Constitution des Kreosylchlorürs nur die Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_2Cl\\OH\end{cases}$$

und es erfolgte dann die Umsetzung durch die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Seitenkette OCH_3 nach der Gleichung:

$$OCH_3 + PCl_5 = PCl_3O + CH_2Cl + HCl.$$

Leider erschwert die äufserst geringe Ausbeute und die grofse Unbeständigkeit des Körpers ein näheres Studium desselben sehr.

Erlangen, Februar 1868.

Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Chloral;

von *E. Paterno* *).

Die Aldehyde tauschen bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid ihren Gehalt an Sauerstoff gegen 2 Atome Chlor aus. Dieselbe Reaction scheint vor sich zu gehen, wenn man an der Stelle eines Aldehyds (des Hydrürs eines Säureradicals) das entsprechende Chlorür des Säureradicals anwendet. Es bilden sich in diesem Falle dreifach-gechlorte

*) Compt. rend. LXVIII, 450.

Derivate des Stamm-Kohlenwasserstoffs, welche 3 Atome Chlor an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten. So haben Schischkoff und Rösing*) von dem Benzoylchlorür C_7H_5OCl aus das dreifach-gechlorte Toluen $C_7H_5Cl_3$ erhalten, und Berthelot hat von dem Butyrylchlorür C_4H_7OCl ausgehend eine Verbindung $C_4H_7Cl_3$ dargestellt. Doch kommt es oft vor, dafs diese Reaction viel complicirter verläuft. Die Ursache hierfür ist, dafs, wenn eine höhere Temperatur nöthig wird, das Phosphorsuperchlorid sich zu Phosphortrichlorid und freiem Chlor zersetzt, welches letztere dann für sich einwirkt und weiter vorgeschrittene Substitutionsproducte entstehen läfst.

Da ich eine Arbeit über die Halogen-Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} beabsichtigte, wurde ich zu der Untersuchung geführt, ob die chlorhaltigen Substitutionsproducte der Aldehyde sich dem Phosphorsuperchlorid gegenüber wie das Aldehyd selbst verhalten. Wenn diefs der Fall wäre, so wäre es nämlich möglich, eine Reihe von Derivaten des Dimethyls (des Aethylhydrürs) zu erhalten, deren Constitution durch die Reaction selbst angezeigt wäre, welche sie entstehen läfst. So würde man, von dem einfach-, zweifach- und dreifach-gechlorten Aldehyd ausgehend, die Verbindungen :

$$CH_2Cl,\ CHCl_3;\quad CHCl_2,\ CHCl_2;\quad CCl_3,\ CHCl_2$$

erhalten. Die Vergleichung dieser Verbindungen und der von Regnault und anderen Chemikern durch verschiedene Mittel erhaltenen würde auf die Constitution der letzteren ein neues Licht werfen.

Ich habe meine Arbeit mit dem Studium der Einwirkung begonnen, welche das Phosphorsuperchlorid auf das Chloral ausübt, und ich habe auf diese Art ein der Formel C_2HCl_5

*) Compt. rend. XLVI, 365.

entsprechendes Derivat erhalten. Die Reaction kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$\underset{\text{Chloral}}{C_2Cl_3CHO} + PCl_5 = POCl_3 + \underset{\text{neuer Körper}}{C_2Cl_5CHCl_2}.$$

Man setzt Phosphorsuperchlorid zu wasserfreiem Chloral, welches in einem Kolben enthalten ist; man versieht den Apparat mit einer aufsteigenden Liebig'schen Kühlröhre und erwärmt ein wenig; es tritt eine energische Reaction ein. Die Flüssigkeit kommt ins Sieden und das Phosphorsuperchlorid verflüssigt sich, ohne dafs man die Bildung von Chlorwasserstoffsäure wahrnimmt. Wenn diese erste Reaction nachgelassen hat, so setzt man eine neue Menge Phosphorsuperchlorid zu dem Gemische, und fährt in dieser Art fort, bis man 1 Molecul Phosphorsuperchlorid auf 1 Molecul Chloral verbraucht hat. Zur Vervollständigung der Reaction läfst man zuletzt einige Stunden lang kochen, und behandelt die resultirende Flüssigkeit mit Wasser, um das gebildete Oxychlorid und das überschüssige Superchlorid zu zersetzen. Es scheidet sich ein Oel ab, welches man decantirt, in einem Strome von Wasserdampf überdestillirt, über Chlorcalcium entwässert, und rectificirt. Dieses Oel beginnt gegen 156° zu sieden, und geht vollständig unterhalb 166° über. Nach ein- oder zweimaligem Rectificiren erhält man ein Product, welches constant bei 158° (nicht corrigirt) siedet. Dieses Product ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_2HCl_5 entsprechen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	11,89	11,85
Wasserstoff	0,63	0,50
Chlor	88,06	87,65

Ich werde den neuen Körper als *fünffach-gechlortes Dimethyl* bezeichnen, welche Benennung mir vor der : vierfach-gechlortes Aethylchlorür oder : fünffach-gechlortes Aethylhydrür den Vorzug zu verdienen scheint. Er ist ein

farbloses klares Oel, welches an das Chloroform erinnernd riecht. Er siedet ohne Zersetzung bei 158°. Sein specifisches Gewicht ist = 1,71 bei 0° und = 1,69 bei 13°. Er löst sich in Alkohol und in Aether. In einem Gemische von Schnee und Kochsalz (— 18°) abgekühlt krystallisirt er nicht. Doch kann man ihn leicht im krystallinischen Zustand erhalten, wenn man ihn der durch das Verdampfen von schwefliger Säure hervorgebrachten Kälte aussetzt.

Bei dem eben beschriebenen Versuche bildet sich zugleich mit dem fünffach-gechlorten Dimethyl eine andere Substanz, welche in Schuppen krystallisirt und die ich nicht in einem für die Analyse hinlänglich reinen Zustand erhalten konnte. Diese Substanz läfst sich leicht abscheiden, da sie nicht mit dem Wasserdampf übergeht. Sie bleibt in dem Destillationsgefäfs in der Form eines braunen Oeles zurück, welches nach einer gewissen Zeit erstarrt.

Wird das fünffach-gechlorte Dimethyl mit Phosphorsuperchlorid in geschlossenen Röhren auf 250° erhitzt, so wandelt es sich vollständig zu Anderthalb-Chlorkohlenstoff um, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoffsäure. Zur Reinigung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs setzt man dem Einwirkungsproducte Wasser zu; man wascht, prefst die Substanz zwischen Fliefspapier und läfst sie aus Aether krystallisiren. Ein in dieser Art gereinigtes Präparat ergab bei der Analyse 89,90 pC. Chlor; die Theorie verlangt 89,87.

Gieſst man fünffach-gechlortes Dimethyl in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben und setzt diesen den directen Sonnenstrahlen aus, so bekleiden sich nach einer halben Stunde die Wände des Kolbens mit Krystallen von Anderthalb-Chlorkohlenstoff.

Schon vor längerer Zeit hat Regnault zwei Verbindungen von der Formel C_2HCl_5 beschrieben, deren eine,

von dem Aethylenchlorid sich ableitende, bei 153° siedet und bei 0° das specif. Gewicht 1,663 hat, während die andere, durch Einwirkung von Chlor auf das Aethylchlorür entstandene, bei 146° siedet und das specif. Gewicht 1,644 besitzt (Regnault hat die Temperatur nicht angegeben, für welche er dieses specif. Gewicht bestimmt hat). Aufserdem hat Hübner*) unter den Producten der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Acetylchorür einen Körper erhalten, welcher zwischen 180 und 181° siedet und dessen Chlorgehalt der Formel C_2HCl_5 entsprach. Doch beweisen die von Hübner in seiner Abhandlung mitgetheilten Thatsachen Nichts Bestimmtes, und ich glaube selbst, dafs die Verbindung, welche dieser Chemiker unter den Händen hatte, Nichts Anderes als Anderthalb-Chlorkohlenstoff gewesen ist; diese Verbindung kann nämlich in der Wärme recht gut sublimiren ohne zu schmelzen.

Vergleicht man das von mir erhaltene Product mit dem durch Regnault aus Aethylenchlorid dargestellten, so kann man nicht umhin, auf die Identität dieser beiden Körper zu schliefsen. Die (5° betragende) Differenz in den Siedepunkten und die für die specif. Gewichte (1,66 und 1,71) gefundene erklären sich sehr gut daraus, dafs die von mir dargestellte Verbindung, der Art der Reaction nach bei welcher sie entstand, reiner gewesen sein mufs, als die von Regnault erhaltene. Die letztere mufste, als stets Spuren von weniger gechlorten Producten enthaltend, den Siedepunkt etwas zu niedrig ergeben. Uebrigens setzt die Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf die beiden Substanzen die Identität derselben aufser Zweifel. Wird nämlich das fünffach-gechlorte Dimethyl mit alkoholischer Kalilösung gemischt, so wandelt es sich unter Ausscheidung von Chlor-

*) Diese Annalen CXX, 330.

kalium zu Einfach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 nur, wie dieſs auch die von Regnault erhaltene Verbindung thut.

Was das vierfach-gechlorte Aethylchlorür betrifft, welches Regnault als isomer mit dem dreifach-gechlorten Aethylenchlorid betrachtet, so ist zu bemerken, dafs es niemals im reinen Zustand erhalten worden ist. Regnault sagt nämlich in seiner Abhandlung: „Die Substanz, welche ich analysirt habe, enthielt noch eine kleine Menge des dreifach-gechlorten Chlorwasserstoffsäureäthers", und weiter: „Wenn ich also auch nicht sagen kann, dafs ich den vierfach-gechlorten Chlorwasserstoffsäureäther im Zustande vollkommener Reinheit erhalten habe, so glaube ich doch, dafs die vorstehenden Versuche keine Ungewifsheit bezüglich der Existenz desselben lassen können."

Man kann hieraus, glaube ich, schliefsen, dafs zwischen dem vierfach-gechlorten Aethylchlorür und den beiden anderen Körpern von derselben Zusammensetzung keine anderen Verschiedenheiten existiren, als die auf dem höheren oder geringeren Grade von Reinheit dieser Substanzen beruhenden.

Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen;

von *Adolf Lieben.*

In meiner Abhandlung über den äthylirten Aethylalkohol *) habe ich ein *Butylen* beschrieben, das durch Einwirkung von Silberacetat oder Silberhydroxyd auf äthylirtes

*) Diese Annalen CL, 87.

Jodäthyl (aus Aethylchloräther mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten) entsteht. Dieses Butylen siedet bei + 1° und erzeugt, indem es sich mit Jodwasserstoff verbindet, wieder dasselbe Jodür, aus dem es entstanden ist. Da das beschriebene äthylirte Jodäthyl die Formel $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CHJ \\ CH_3 \end{cases}$ hat, so mufs einem durch Abspaltung von HJ daraus hervorgegangenen Butylen eine der folgenden vier rationellen Formeln zukommen :

I	II	III	IV
CH_3	CH_3	CH_3	$H_2C—CH_2$
CH_2	CH_2	CH	$\diagdown\ \diagup$
CH	$C=$	$\|\|$	CH
$\|\|$	CH_2	CH	CH_2
CH_2		CH_3	

Nimmt man nun mit Butlerow an, dafs bei der Vereinigung von C_nH_{2n} mit Cl.OH das Cl an die Stelle tritt, welche bei der Verbindung desselben C_nH_{2n} mit HJ von J eingenommen wird, während der Wasserrest OH sich dort ansetzt, wo bei Einwirkung von HJ das H zutritt, so müfste man durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf das erwähnte Butylen ein Chlorhydrin erhalten, das mit nascirendem Wasserstoff entweder normalen primären, oder secundären Butylalkohol liefert, je nachdem im ersten Falle dem Butylen die durch I oder IV, im zweiten Falle die durch II oder III ausgedrückte Constitution zukömmt. Die Natur des Alkohols, welcher durch Einwirkung von unterchloriger Säure und darauf folgende Behandlung des Chlorhydrins mit nascirendem Wasserstoff erhalten wird, sollte demnach gestatten, wenigstens zwei von den vier möglichen Formeln des Butylens auszuschliefsen.

Wollte man annehmen, dafs die Anlagerung von Cl.OH in umgekehrter Weise erfolgt, so könnte man in allen Fällen nur secundären Butylalkohol erhalten.

Ich liefs die Einwirkung von Butylen auf unterchlorige Säure in bekannter Weise bei niedriger Temperatur, in einem wenig erleuchteten Local und bei Anwesenheit von überschüssigem Quecksilberoxyd vor sich gehen. Die Absorption des Butylens vollzieht sich langsam aber vollständig und ohne dafs irgend ein Gas dabei entwickelt würde. Nach beendeter Reaction wurde die etwa noch vorhandene unterchlorige Säure mittelst schwefliger Säure zerstört. Bei der weiteren Verarbeitung des Rohproductes verfuhr ich bei verschiedenen Operationen in verschiedener Weise, um eine zur Reduction mit Natriumamalgam geeignete möglichst reine wässerige Lösung von Butylenchlorhydrin zu erhalten.

Einmal wurde das Rohproduct direct destillirt, im Destillat ein unlösliches Oel, das zuerst übergeht, getrennt und das wässerige Destillat, welches Butylenchlorhydrin in Lösung hält, mit Natriumamalgam zusammengestellt.

Ein andermal wurde der gröfsere Theil des Quecksilbers zunächst durch Zusatz von Kaliumcarbonat niedergeschlagen und durch ein Leinwandfilter abgeseiht. Der etwas gewaschene und dann ausgepreſste braunrothe Niederschlag wurde mit Wasser angerührt und destillirt, wobei namentlich etwas von dem schon erwähnten unlöslichen Oel gewonnen wurde. Das von dem Niederschlag getrennte alkalische Filtrat wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert und destillirt, wobei zuerst auch wieder etwas unlösliches Oel, dann eine concentrirte wässerige Chlorhydrinlösung (aus der man durch Eintragen von Pottasche Chlorhydrin abscheiden kann) und endlich weiter immer verdünntere wässerige Chlorhydrinlösungen übergehen. Die so durch Destillation gewonnene, von dem unlöslichen Oel getrennte und filtrirte, sehr verdünnte Chlorhydrinlösung wurde mit Natriumamalgam behandelt.

Gelegentlich einer dritten Operation endlich wurde das nach Zusatz von Kaliumcarbonat zum Rohproduct erhaltene Filtrat mit Natronsalpeter gesättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt, um so das Butylenchlorhydrin auszuziehen, statt es wie oben durch Destillation zu gewinnen. Die ätherische Lösung wurde dann mit concentrirter Salmiaklösung geschüttelt, um Chlorquecksilber daraus zu entfernen, und schliefslich aus dem Wasserbad abdestillirt. Der Destillationsrückstand im Wasserbade bestand theils aus dem erwähnten unlöslichen Oel, theils aus Butylenchlorhydrin, das durch wiederholtes Schütteln mit Ueberschufs von Wasser in Lösung gebracht und so von dem Oel getrennt wurde.

Das Butylenchlorhydrin ist eine in Ueberschufs von Wasser lösliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlich reizenden, entfernt an unterchlorige Säure erinnernden Geruch besitzt.

Die nach einer oder der anderen der beschriebenen Verfahrungsweisen erhaltenen wässerigen Lösungen von Butylenchlorhydrin wurden mit 1 procentigem Natriumamalgam zusammengestellt und unter häufigem Umschütteln und zeitweiser Neutralisation durch Salzsäure einige Tage stehen lassen. Zur gröfseren Sicherheit wurde die endlich vom Quecksilber abgegossene und destillirte Flüssigkeit nochmals mit einer neuen Menge Natriumamalgam behandelt. Schliefslich wurde die Flüssigkeit, die nunmehr statt des Chlorhydrins Butylalkohol in Lösung hielt, mit Kaliumcarbonat versetzt und abdestillirt. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat zur ersten Fraction des Destillates konnte man den gröfsten Theil des Butylalkohols als obere Schicht abscheiden. Durch eine Reihe successiver Destillationen, indem stets die flüchtigste Fraction mit Kaliumcarbonat versetzt wurde, konnte man noch etwas mehr davon gewinnen. Ich mufs jedoch bemerken,

dafs, gleichviel welches Verfahren ich zur Abscheidung des Chlorhydrins anwandte, die Ausbeute an Butylalkohol im Verhältnifs zum angewandten Butylen stets eine sehr unbefriedigende war. Er ist eben keineswegs das einzige Product der Reaction. In der That findet man nach Behandlung des Chlorhydrins mit Natriumamalgam und nachdem man den Butylalkohol aus der Flüssigkeit abdestillirt hat, dafs der Destillationsrückstand noch eine andere alkoholartige Substanz, die sich mit Wasserdampf viel schwerer verflüchtigt (vielleicht ein Polybutylenalkohol), enthält. Ich habe ferner schon erwähnt, dafs stets neben Butylenchlorhydrin ein unlösliches Oel erhalten wird. Dieses Oel, das hartnäckig Butylenchlorhydrin zurückhält, besteht etwa zur Hälfte aus Butylenchlorür $C_4H_8Cl_2$, zur Hälfte aus einem gegen 200° und nicht ganz ohne Zersetzung destillirbaren Product, das am Besten mit Hülfe von Wasserdampf destillirt wird. Die Analyse dieses hochsiedenden Productes gab Zahlen, die ziemlich genau mit der Formel $C_8H_{15}Cl_3$ übereinstimmen, wonach man es als *gechlortes Dibutylenchlorür* $\begin{cases} C_4H_8Cl \\ C_4H_7Cl.Cl \end{cases}$ betrachten könnte, dessen Bildung aus Butylen leicht zu verstehen ist. Es ist jedoch keine genügende Garantie vorhanden, dafs das analysirte Product eine einzige wohl definirte Substanz darstellt, und da die Uebereinstimmung mit der Formel eine zufällige sein könnte, so betrachte ich selbe nicht als bewiesen.

Der Butylalkohol, dessen Gewinnung beschrieben worden ist und von dem ich mich überzeugte, dafs er keine Spur Chlor mehr enthielt, wurde mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und dann über Natrium destillirt. Er ging von 97 bis 100° über, besafs also ganz den Siedepunkt des secundären Butylalkohols (99°) und zeigte auch ganz denselben Geruch. Da es mir nur darum zu thun war, festzustellen, ob der entstandene Alkohol normaler primärer

oder secundärer sei und die Analyse mir darüber Nichts lehren konnte, so habe ich ihn nicht analysirt, sondern ihn der Oxydation unterworfen. Dieselbe wurde mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 85° mit Anwendung derselben Verhältnisse und genau in der Weise vorgenommen, wie in meiner Abhandlung über äthylirten Aethylalkohol angegeben ist. So wie dort wurden auch hier nach Liebig's Verfahren durch theilweise Sättigung der durch Oxydation entstandenen Säure und Destillation zweierlei Silbersalze dargestellt, deren Analyse folgendes Resultat gab.

Silbersalz aus dem Destillat : 0,3675 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,2366 Silber, entsprechend 64,38 pC.

Silbersalz aus dem Rückstand : 0,2867 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,185 Grm., d. i. 64,53 pC. Silber.

Essigsaures Silber enthält 64,67 pC. Silber.

Somit ist die durch Oxydation des aus Butylenchlorhydrin bereiteten Alkohols entstandene Säure *Essigsäure* und der Alkohol unzweifelhaft *Aethylmethylcarbinol.*

Das Butylen, von dem hier die Rede ist, giebt also mit unterchloriger Säure und darauf folgender Reduction mittelst Natriumamalgam denselben Alkohol, den es auch bei seiner Verbindung mit Jodwasserstoff und darauf folgender Verseifung liefert. Diefs Resultat steht vollkommen in Uebereinstimmung mit demjenigen, welches kürzlich Butlerow *) bei Behandlung des Propylens mit unterchloriger Säure erhielt. Er fand, dafs Propylen dabei denselben (secundären) Alkohol liefert, den es mit Jodwasserstoff u. s. w. giebt.

*) Diese Annalen CXLV, 281.

Es liegt nahe, aus dem erhaltenen Resultat Schlüsse auf die Constitution des untersuchten Butylens zu ziehen, wie ich bereits am Eingang angedeutet habe; indefs laden die folgenden Betrachtungen zur Vorsicht ein. Erstens beruht die oben angeführte wahrscheinliche Vermuthung Butlerow's über die Art, wie Cl.OH mit C_nH_{2n} in Verbindung tritt, vorläufig noch auf zu schmaler experimenteller Basis, um als allgemeines Gesetz gelten zu können, und zweitens läfst das von mir beim Butylen und von Butlerow beim Propylen erhaltene Resultat noch eine andere Interpretation zu, die ich hier andeuten will. Es ist nämlich denkbar, dafs bei Behandlung des Chlorhydrins mit Natriumamalgam, statt dafs Cl durch H ersetzt wird, zunächst Butylenoxyd resp. Propylenoxyd entsteht, und dafs erst dieser Körper, in dem Mafse als er sich bildet, sich weiter mit H_2 zu secundärem Butyl- resp. Propylalkohol verbindet. Um diesen Zweifel zu beseitigen wäre es nothwendig, die Behandlung des Chlorhydrins mit nascirendem Wasserstoff in einer stets sauer erhaltenen Flüssigkeit vorzunehmen. Leider hatte ich meinen Vorrath von Butylen für Ausführung der beschriebenen Versuche erschöpft, so dafs ich vorläufig mich damit begnügen mufs, auf die Möglichkeit aufmerksam zu machen, dafs dasselbe Butylenchlorhydrin, in einer stets sauren Lösung mit nascirendem Wasserstoff behandelt, vielleicht den primären Butylalkohol liefern könnte.

Ueber einige Eigenschaften der Fluorwasserstoffsäure;

von *G. Gore* *).

Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wurde erhalten durch Erhitzen von vollständig getrocknetem Fluorkalium-Fluorwasserstoff in einem angemessenen Platinapparat. Die reine wasserfreie Säure ist eine äufserst gefährliche, nur mit gröfster Vorsicht zu handhabende Substanz. Sie ist bei 15,5° C. eine ganz farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; ihr specifisches Gewicht ist = 0,9879 bei 12,7° C., das des Wassers bei derselben Temperatur = 1 gesetzt; sie siedet bei 19,4° C.; sie bleibt bei — 34,5° C. noch flüssig.

Versuche, bei welchen wasserfreies Fluorsilber in Wasserstoffgas in einem angemessenen Platinapparat über Quecksilber erhitzt wurde, ergaben, dafs das Volum des Wasserstoffgases bei der Umwandlung desselben zu Fluorwasserstoffgas sich verdoppelt. Die so erhaltene gasförmige Säure griff, in Glasgefäfse über Quecksilber gebracht, das Glas selbst bei längerer Berührung mit demselben nicht an, so lange Feuchtigkeit gänzlich ausgeschlossen blieb.

*) Im Auszug aus d. Proceedings of the Royal Society XVII, 256, wo Gore die Resultate seiner Versuche über Fluorwasserstoffsäure zusammenstellt und aufser den oben mitgetheilten auch Angaben über das Verhalten einer grofsen Anzahl einzelner Körper in der flüssigen wasserfreien Säure macht.

Ausgegeben den 3. Juli 1869.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLI. Bandes zweites Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

60) Ueber die Amine des Xylylalkohols;

von Dr. *O. Pieper.*

Zur Darstellung der den Benzylaminen *) entsprechenden Basen des Xylylalkohols wurde das Chlorür dieses Alkohols — welches durch Einleiten von Chlor in siedendes Xylól dargestellt worden war und bei circa 200° siedete — mit starkem weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 116° erhitzt. Der Inhalt der Röhren wurde auf ein Filter geschüttet und die auf demselben bleibende, viel Salmiak enthaltende Krystallmasse mit Alkohol einigemal gewaschen.

Das Filtrat wurde durch Destillation vom Ammoniak und dem gröfsten Theil des Weingeistes befreit und dann mit Wasser vermischt, wodurch unreines ölförmiges Trixylylamin abgeschieden wurde. — Die auf dem Filter zurückgebliebene Krystallmasse wurde mit Wasser übergossen, welches Salmiak und salzsaures Bixylylamin und Xylylamin löste, während Trixylylamin ungelöst blieb.

*) Vgl. diese Annalen CXLIV, 304.

Trixylylamin $(C_8H_9)_3N$. — Die unreine Base wird mit Salzsäure vermischt und die dann entstehende Krystallmasse von salzsaurem Trixylylamin durch Waschen mit Wasser und Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist gereinigt. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird aus diesem Salze das Trixylylamin in Freiheit gesetzt, welches ein zähes, farbloses, schwach alkalisch reagirendes Oel ist, eigenthümlich riecht, auf Wasser schwimmt, sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether löst. Bei der Destillation wird es zersetzt.

Chorwasserstoffsaures Trixylylamin $(C_8H_9)_3N$, HCl. — Schneeweifse zarte lockere Nadeln, die in Wasser und Aether nicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich sind und bei 212° *) schmelzen.

0,360 Grm. lieferten 0,145 Chlorsilber = 9,9 pC. Cl.

Die Formel verlangt 9,7 pC. Cl.

Die mit Platinchlorid vermischte weingeistige Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten harte gelbe Krystallkrusten ab.

Das Trixylylamin wird bei Gegenwart von Wasser von Brom zersetzt nach der Gleichung:

$$(C_8H_9)_3N + H_2O + Br_2 = \underset{\text{Aldehyd d. Toluylsäure}}{C_8H_8O} + \underset{\text{Bromwasserstoffs Bixylylamin.}}{(C_8H_9)_2HN, HBr} + HBr$$

In einer Retorte übergiefst man das Trixylylamin mit Wasser und erhitzt nach Zusatz von Brom. In der Retorte bleibt bromwasserstoffsaures Bixylylamin und mit den Wasserdämpfen geht der Aldehyd über, der durch Waschen mit etwas Natronlauge und Destillation gereinigt wird. Er ist ein farbloses, wie Bittermandelöl riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich; an der Luft oxydirt er

*) Janasch giebt den Schmelzpunkt 203 bis 204° an. Diese Annalen CXLII, 308.

sich allmälig zu Toluylsäure. Zur Bestimmung des Siedepunkts reichte die Quantität nicht hin. — Mit saurem schwefligsaurem Kalium bildet er eine in weifsen atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, deren Schwefelgehalt durch Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bestimmt wurde.

0,600 Grm. lieferten 0,646 schwefelsaures Baryum = 14,6 pC. S.
Die Formel $C_8H_7KSO_3$ verlangt 14,4 pC. S.

Beim Erhitzen des salzsauren Trixylylamins in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffs geht Xylylchlorür über und der Rückstand besteht aus salzsaurem Bixylylamin:

$$(C_8H_9)_3N, HCl + HCl = (C_8H_9)_2HN, HCl + C_8H_9Cl.$$

Das Xylylchlorür wurde am Geruch und an dem Verhalten gegen weingeistiges Ammoniak, wodurch wieder Trixylylamin gebildet wurde, das salzsaure Bixylylamin am Schmelzpunkt und durch Feststellung des Chlorgehalts erkannt.

Bixylylamin $(C_8H_9)_2HN$. — Die salzsaure Verbindung wird zusammen mit dem salzsauren Xylylamin bei Darstellung des Trixylylamins erhalten. Bei der Concentration der Lösung, welche diese beiden Salze enthält, scheidet sich zuerst das salzsaure Bixylylamin ab, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein ist. — Wie diese Base aus dem Trixylylamin mit Brom oder Salzsäure gewonnen werden kann, ist vorhin beschrieben. — Das reine Bixylylamin ist ein schwach gelbliches, nach Häringslake riechendes und alkalisch reagirendes Oel, leichter als Wasser und unlöslich darin, dagegen löslich in Weingeist und Aether. Ueber 210° zersetzt es sich.

Chlorwasserstoffsaures Bixylylamin $(C_8H_9)_2HN, HCl$. — Weifse leichte Krystallnadeln, die bei 198° schmelzen, schwer

in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol löslich sind.

0,429 Grm. lieferten 0,236 Chlorsilber = 13,5 pC. Cl.
Die Formel verlangt 13,5 pC. Cl.

Bromwasserstoffsaures Bixylylamin $(C_8H_9)_2HN$, HBr. — Zarte weifse Nadeln, die sich beim Erwärmen roth färben und bei 195 bis 196° schmelzen.

0,318 Grm. lieferten 0,197 Bromsilber = 26,3 pC. Br.
Die Formel verlangt 26,1 pC. Br.

Xylylamin $(C_8H_9)H_2N$. — Die von dem salzsauren Bixylylamin getrennte Mutterlauge enthält aufser Resten dieses Salzes noch salzsaures Xylylamin und Salmiak. Sie wird auf ein geringes Volum eingedampft, mit concentrirter Kalilauge vermischt und das abgeschiedene Oel nach dem Trocknen über Kalistückchen auf 210° erhitzt. Bixylylamin bleibt zurück, das Xylylamin destillirt über. — Es ist ein farbloses, stark nach Häringslake riechendes und stark alkalisch reagirendes Oel, das auf Wasser schwimmt und bei 196° siedet. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich. An der Luft zieht es mit Begierde Kohlensäure an und wird fest. Die Lösung in verdünntem Weingeist fällt aus vielen Metallsalzen Oxydhydrate.

Chlorwasserstoffsaures Xylylamin $(C_8H_9)H_2N$, HCl. — Zarte weifse Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist und bei 185° schmelzend.

0,185 Grm. lieferten 0,166 Chlorsilber = 22,1 pC. Cl.
Die Formel verlangt 22,5 pC. Cl.

Mit Platinchlorid entsteht ein in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz : 2 $(C_8H_{11}N, HCl)$, $PtCl_4$.

0,206 Grm. lieferten beim Glühen 0,062 Pt = 30,1 pC. Pt.
Die Formel verlangt 30,1 pC. Pt.

Auch mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Xylylamin ein in weifsen Krystallen anschiefsendes Doppelsalz.

61) Ueber die Zersetzung des Tri- und Bibenzylamins beim Erhitzen;

von Dr. *L. Brunner.*

In der Abhandlung über die Amine des Benzylalkohols erwähnt Limpricht*), dafs das Tribenzylamin und Bibenzylamin bei der Destillation eine tief eingreifende Zersetzung erleiden. Diese Beobachtung war Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung, welche Aufschlufs über die Art dieser Zersetzung geben sollte, aber die Aufgabe nur theilweise gelöst hat, weil mit mehreren Producten nicht genug Versuche zur Erkenntnifs ihrer Constitution angestellt werden konnten.

Die Zersetzung der Basen wurde in kleinen Retorten über einer Gasflamme bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt, so dafs nur sehr langsame Destillation stattfand, und diese unterbrochen, wenn das Destillat nur noch spärlich und dunkeler gefärbt überging. Der etwa die Hälfte der angewandten Substanz ausmachende Retortenrückstand war dann schwarzbraun gefärbt. Beide Basen liefern beim Erhitzen dieselben Producte, weshalb ich diese bei der Beschreibung nicht nach ihrem Ursprunge sondern werde.

1. *Destillationsproducte des Tri- und Bibenzylamins.*

Beim Erhitzen der Basen entwickelt sich *Ammoniak* in reichlicher Menge.

Es geht eine Flüssigkeit über, die namentlich am Ende der Operation Krystalle absetzt und theilweise schon im Retortenhalse erstarrt. Durch fractionirte Destillationen läfst

*) Diese Annalen CXLIV, 307 u. 313.

sich aus der Flüssigkeit eine beträchtliche Quantität *Toluol* gewinnen, das constant bei 112° siedet.

Die übrigen Producte sind fest und lassen sich durch sehr oft wiederholte Krystallisationen aus Weingeist von einander trennen.

Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. — Es ist die am Leichtesten lösliche Verbindung in diesem Gemenge. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildete es grofse glänzende Blätter, die bei 52° schmolzen.

0,269 Grm. lieferten 0,9035 CO_2 und 0,195 H_2O; 91,6 pC. C und 8,0 pC. H.

Die Formel verlangt 92,3 pC. C und 7,7 pC. H.

Toluylen $C_{14}H_{12}$. — Bei 120° schmelzende Blättchen.

0,162 Grm. lieferten 0,553 CO_2 und 0,1085 H_2O; 93,1 pC. C und 7,4 pC. H.

Die Formel verlangt 93,3 pC. C und 6,7 pC. H.

Es wurden endlich Krystalle erhalten, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren zwischen 40 und 43° schmolzen. Bei der Analyse lieferten sie Zahlen, welche auf ein Gemenge von Dibenzyl und Toluylen deuteten, und in der That konnte aus der ätherischen Lösung mit Brom das characteristische Bromtoluylen gefällt und aus der abfiltrirten Lösung dann reines, bei 52° schmelzendes Dibenzyl gewonnen werden. Das aus heifsem Weingeist umkrystallisirte Bromtoluylen schmolz bei 228 bis 230°.

0,198 Grm. lieferten 0,220 AgBr = 47,3 pC. Br.

Die Formel $C_{14}H_{12}Br_2$ verlangt 47,1 pC. Br.

Aufser diesen in bei weitem gröfster Menge auftretenden drei Verbindungen : Toluol, Dibenzyl und Toluylen, enthält das Destillat vom Tri- und Bibenzylamin noch einen oder mehrere gut krystallisirende stickstoffhaltige Körper, deren Menge aber zu gering war, um mehr als eine Analyse mit ihnen auszuführen, und die ich hier übergehe.

2. *Der bei der Destillation des Tri- und Bibenzylamins bleibende Rückstand.*

Der aus beiden Basen erhaltene Rückstand war eine schwarzbraune, in der Wärme zähflüssige, beim Erkalten fester werdende, in heifsem Weingeist nur theilweise lösliche Masse. Zur Zerlegung in seine Bestandtheile wurde er mit Weingeist wiederholt ausgekocht und die aus der weingeistigen Lösung sich absetzenden Verbindungen durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser, einigemal unter Zusatz von Salzsäure, weiter geschieden. Bei einer anderen Operation wurde der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol zerlegt. Zuletzt wurden noch aus dem mit Lösungsmitteln erschöpften theerartigen Rückstande durch anhaltendes Erhitzen im Luftstrome krystallisirende Verbindungen absublimirt. Ich unterlasse es, specieller die Darstellung der einzelnen Producte zu beschreiben. — Da vom Tribenzylamin mehr in Arbeit genommen war als vom Bibenzylamin, so konnte der Rückstand von jenem genauer untersucht werden; jedoch stellte sich auch hier heraus, dafs beide Basen wesentlich dieselben Producte liefern.

Lophin $C_{21}H_{16}N_2$. — Feine seideglänzende farblose Nadeln, die zwischen 260 und 270° schmolzen.

0,1605 Grm. lieferten 0,501 CO_2 und 0,082 H_2O; 85,1 pC. C und 5,6 pC. H.

Die Formel verlangt 85,1 pC. C und 5,4 pC. H.

Mit diesem und aus Amarin bereitetem Lophin wurden noch einige vergleichende Versuche angestellt, welche bei beiden dieselben Resultate ergaben, aber — worauf schon früher von Kühn und Ekman aufmerksam gemacht wurde — für die Salze Zahlen lieferten, die nicht gut mit den berechneten Formeln stimmen.

Wird über Lophin anhaltend trockenes Salzsäuregas und zuletzt trockene Kohlensäure geleitet, so wird die Ver-

bindung $C_{21}H_{16}N_2$, 2 HCl gebildet, welche 19,8 pC. Cl verlangt; gefunden wurden 20,4 und 20,7 pC. Cl.

Löst man das Lophin in mit Salzsäure vermischtem Alkohol, so erhält man kleine, bei 155° schmelzende Krystallwarzen $C_{21}H_{16}N_2$, HCl.

Gefunden wurden 9,8 pC. Cl.

Die Formel verlangt 10,6 pC. Cl.

Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $(C_{21}H_{16}N_2, HCl)_2$, $PtCl_4 + 5\,H_2O$ besafs. Bei 6stündigem Erhitzen auf 130° entwichen 8,2 pC. Krystallwasser, genau so viel als die Formel verlangt.

Das getrocknete Salz hinterliefs beim Glühen 19,3 pC. Pt; das wasserfreie Salz verlangt 19,6 pC. Pt.

Verbindung $(C_7H_7)_4NCl$. — Aus dem weingeistigen mit Salzsäure vermischten Auszuge des Rückstandes vom Tri- und Bibenzylamin wurden derbe, concentrisch gruppirte quadratische Säulen gewonnen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 230° schmolzen und eine obiger Formel entsprechende Zusammensetzung besafsen.

1. Aus Bibenzylamin:

   0,232 Grm. lieferten 0,691 CO_2 und 0,155 H_2O.

2. Aus Tribenzylamin:

   0,2255 Grm. lieferten 0,673 CO_2 und 0,152 H_2O.

   0,160 Grm. mit Silberlösung gefällt lieferten 0,051 AgCl.

	Berechnet nach der Formel $(C_7H_7)_4NCl$		Gefunden	
			1.	2.
C	336	81,2	81,2	81,4
H	28	6,8	7,4	7,5
Cl	35,5	8,6	—	7,9
N	14	3,4	—	—
	413,5	100,0.		

Verbindung $(C_7H_8)_3H_8N_6$, HCl. — Aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung krystallisirt diese in kleinen, weifsen

Warzen, die ziemlich leicht löslich in Alkohol sind und bei 162 bis 163° schmelzen.

1. Aus Bibenzylamin :

0,206 Grm. lieferten 0,5455 CO_2 und 0,121 H_2O.

0,178 Grm. mit Silberlösung gefällt lieferten 0,071 AgCl.

2. Aus Tribenzylamin :

0,161 Grm. lieferten 0,426 CO_2 und 0,095 H_2O.

0,213 Grm. mit Silberlösung gefällt lieferten 0,086 AgCl.

	Berechnet nach der Formel $(C_7H_6)_3H_3N_3 . HCl$		Gefunden	
			1.	2.
C	252	71,7	72,2	72,2
H	22	6,2	6,5	6,5
Cl	35,5	10,0	9,8	10,0
N	42	12,1	—	—
	351,5	100,0.		

Die für die beiden letzten Verbindungen aufgestellten Formeln sollen noch keineswegs ihre Constitution feststellen; sie sind nur gewählt, weil sie sich am Besten den vorliegenden Analysen anschliefsen. Weitere Versuche mit ihnen und einigen anderen anzustellen mangelte mir vollständig das Material, welches in genügender Menge darzustellen im höchsten Grade zeitraubend ist.

62) Ueber die Amine des gechlorten Benzylalkohols;

von *E. Berlin.*

Im Anschlufs an die Untersuchung über die Amine des Benzylalkohols *) habe ich die der Amine des gechlorten

*) Diese Annalen CXLIV, 304.

Benzylalkohols unternommen, welche auf gleiche Weise, durch Behandlung des gechlorten Benzylchlorürs mit weingeistigem Ammoniak, erhalten werden.

Es wurde zunächst in mit Jod vermischtes Toluol in der Kälte Chlorgas geleitet, das zwischen 160 und 164° siedende Chlortoluol durch Schütteln mit etwas Natriumamalgam von Jod befreit und dann in der Siedehitze mit Chlor behandelt. Das durch fractionirte Destillation abgeschiedene, zwischen 210 und 216° siedende gechlorte Benzylchlorür wurde mit 2 Vol. gesättigtem weingeistigem Ammoniak gemischt und in zugeschmolzenen Röhren 8 Tage auf dem Dampfapparat liegen gelassen. Es hatten sich aufser Salmiak die drei Basen $(C_7H_6Cl)_3N$, $(C_7H_6Cl)_2HN$ und $(C_7H_6Cl)H_2N$ gebildet; während aber beim Benzylchlorür in bei Weitem vorherrschender Menge $(C_7H_7)_3N$ auftritt, wird hier vorwiegend $(C_7H_6Cl)_2HN$ gewonnen. Die Trennung der gechlorten Basen ist aber viel schwieriger als die der nicht gechlorten Basen, theils weil ihre Salze in der Löslichkeit weniger von einander abweichen, theils weil in Schmelzpunkt und Löslichkeit abweichende isomerische Verbindungen vorkommen.

Im Allgemeinen wurde so verfahren, dafs der Inhalt der Röhren auf ein Filter geschüttet und mit Weingeist abgewaschen und das Filtrat nach Entfernung des Ammoniaks und des gröfsten Theils des Weingeistes durch Destillation mit Wasser und darauf mit dem auf dem Filter zurückgebliebenen Salmiak (der noch immer viel Oel eingeschlossen enthielt) vermischt wurde. Das hierbei sich abscheidende Oel war ein Gemenge der drei in Rede stehenden Basen mit noch unverändertem gechlortem Benzylchlorür. Es wurde mit Weingeist und Salzsäure vermischt und bei längerem Stehen eine bedeutende Quantität (A) der salzsauren Basen erhalten, deren Rest aber das noch beigemengte gechlorte Benzylchlorür an der Krystallisation hinderte. — Deshalb

wurde die Mutterlauge wieder mit Kali vermischt, das gefällte Oel so lange mit Wasser destillirt, als noch gechlortes Benzylchlorür überging, und endlich der Rückstand zur Vereinfachung der Trennung der darin vorkommenden Basen mit Brom behandelt. Wie nämlich das Tribenzylamin von Brom und Wasser in Bittermandelöl und Bibenzylamin zerlegt wird, hoffte ich hier durch eine gleiche Zersetzung das gechlorte Tribenzylamin eliminiren zu können. Bei der Destillation mit Brom und Wasser wurde auch gechlortes Bittermandelöl in reichlicher Menge im Destillat erhalten, während der Rückstand (B) nur noch aus dem gechlorten Mono- und Bibenzylamin bestand.

1. *Gechlortes Tribenzylamin* $(C_7H_6Cl)_3N$. — Das ölige Gemenge der drei Basen (A) setzte auf Zusatz von Salzsäure und Weingeist zuerst salzsaures gechlortes Bibenzylamin, die davon getrennte Mutterlauge bei längerem Stehen schöne durchsichtige Rhomboëder von salzsaurem gechlortem Tribenzylamin ab, aus dessen weingeistiger Lösung durch Zusatz von Kalilauge und Wasser die freie Base gefällt wurde. — Aus Weingeist krystallisirt das gechlorte Tribenzylamin in schönen rhombischen Prismen, die bei 88 bis 89° schmelzen.

Chlorwasserstoffs. gechlortes Tribenzylamin $(C_7H_6Cl)_3N$, $HCl + 2H_2O$. — Grofse wasserhelle Rhomboëder, die in Weingeist ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich sind und bei 170 bis 175° schmelzen. An der Luft werden sie durch Verlust des Krystallwassers undurchsichtig, über Schwefelsäure verlieren sie dasselbe vollständig; bei 100° geht eine tiefer eingreifende Zersetzung vor sich, indem sie fortwährend an Gewicht verlieren und der Salzsäuregehalt abnimmt. Wahrscheinlich zerlegen sie sich dabei nach der Gleichung:

$$(C_7H_6Cl)_3N, HCl = \underset{\text{Gechlortes Bibenzylamin}}{(C_7H_6Cl)_2HN} + \underset{\text{Gechlortes Benzylchlorür.}}{C_7H_6Cl_2}$$

Auch bei der Destillation mit Wasser oder verdünntem Weingeist wird wohl diese Zersetzung vor sich gehen, und daraus erklärt sich dann, dafs bei Darstellung der Basen trotz lang dauernder Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks nach der Destillation zur Entfernung des Weingeistes der Rückstand nur wenig gechlortes Tribenzylamin, dagegen viel gechlortes Bibenzylamin und gechlortes Benzylchlorür enthielt.

Von vollkommen durchsichtigen Krystallen verloren 0,5905 Grm. über Schwefelsäure 0,0445 = 7,5 pC. H_2O.

Die Formel verlangt 7,7 pC. H_2O.

0,5425 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,1825 AgCl = 8,3 pC. Cl.

Die Formel verlangt 8,3 pC. Cl.

Das gechlorte Tribenzylamin zerlegt sich bei der Destillation mit Wasser und Brom nach der Gleichung:

$$(C_7H_6Cl)_3N + H_2O + Br_2 = \underset{\text{Bromwasserstoffs. gechlortes Bibenzylamin}}{(C_7H_6Cl)_2HN, HBr} + \underset{\text{Gechlortes Bittermandelöl.}}{C_7H_5ClO} + HBr$$

Diese Zersetzung wurde nicht mit dem reinen, sondern nur mit dem noch mit gechlortem Bibenzylamin gemengten Tribenzylamin ausgeführt. (Siehe oben.) — Das mit den Wasserdämpfen übergehende gechlorte Bittermandelöl wurde nach dem Waschen mit etwas Natronlauge mit saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt und die aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse abgepreſst, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das abgesonderte gechlorte Bittermandelöl war nach dem Trocknen und der Destillation eine farblose Flüssigkeit, die in der Kälte täuschend wie Bittermandelöl roch, deren Dämpfe aber äufserst heftig die Augen und Schleimhäute angriffen, zwi-

schen 210° und 220° siedete *) und an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch in Chlordracylsäure überging. Letztere schmolz bei 236°.

2. *Gechlortes Bibenzylamin* $(C_7H_6Cl)_2HN$. — Von dieser Base habe ich nicht weniger als vier Modificationen beobachtet, deren Verschiedenheit ich freilich nicht an der freien Base, desto bestimmter aber an den Salzen bei mehrfach wiederholten und variirten Versuchen constatiren konnte. Diese Modificationen wurden sowohl aus dem ursprünglichen Gemenge der Basen (A), als auch aus dem mit Brom behandelten Gemenge der Basen (B) erhalten. Diese Basen, die ich der Kürze wegen mit α-β-γ-δ-gechlortes Bibenzylamin bezeichnen will, sind in freiem Zustande schwach gelblich gefärbte, in Weingeist und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche und nicht flüchtige Oele.

α-Gechlortes Bibenzylamin:

Bromwasserstoffs. α-gechlortes Bibenzylamin $(C_7H_6Cl)_2HN$, HBr. — Aus B gewonnene, in Wasser schwer lösliche kleine weifse Nadeln, die bei 283 bis 290° schmelzen.

0,3025 Grm. bei 100° getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,1595 AgBr = 22,4 pC. Br.

Die Formel verlangt 23,0 pC. Br.

Chlorwasserstoffs. α-gechlortes Bibenzylamin $(C_7H_6Cl)_2HN$, HCl. Die aus vorigem Salz mit Kalilauge abgeschiedene Base giebt mit Salzsäure diese Verbindung. — Aus dem Gemenge der Basen A schied sich auf Zusatz von Salzsäure diese Verbindung als weifses Pulver ab. Aus heifsem Weingeist krystallisirt das Salz in kleinen weifsen seideglänzenden Blättchen, aus heifsem Wasser in kleinen zu Sternen gruppirten Nadeln; sie schmelzen bei 288 bis 289° und sind in Wasser und Weingeist sehr schwer löslich.

*) Diese Annalen CXLVII, 354.

0,5025 Grm. bei 100° getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,2403 AgCl = 11,8 pC. Cl.

0,288 Grm. bei 100° getrocknet lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,408 AgCl = 35,0 pC. Cl.

Die Formel verlangt 11,7 pC. Cl und 35,2 pC. Cl.

β-Gechlortes Bibenzylamin:

Bromwasserstoffs. β-gechlortes Bibenzylamin $(C_7H_6Cl)_2HN$, HBr. — Aus B gewonnene Verbindung. Viel leichter löslich als das entsprechende Salz des α-gechlorten Bibenzylamins. Kleine Krystalle, die bei 224° schmelzen, bei 230° wieder fest werden.

0,4375 Grm. bei 100° getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,2325 AgBr = 22,6 pC. Br.

Die Formel verlangt 23,0 pC. Br.

Chlorwasserstoffs. β-gechlortes Bibenzylamin $(C_7H_6Cl)_2HN$, HCl. — Die Chlorwasserstoffverbindungen der drei Basen β-, γ- und δ-gechlortes Bibenzylamin besitzen so nahe liegenden Schmelzpunkt und so ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, dafs sie zur Trennung dieser Modificationen nicht geeignet sind. Aus dem Gemenge der Basen A wurden mit Salzsäure weifse Nadeln, die zwischen 218 und 225° schmolzen, gewonnen, und da nach wiederholtem Umkrystallisiren die Portionen mit dem niedrigsten Schmelzpunkte dieselbe Zusammensetzung wie die mit dem höchsten Schmelzpunkte zeigten, so wurden sie für ein und dieselbe Verbindung gehalten. Erst nachdem die bromwasserstoffsauren Verbindungen durch Umkrystallisiren getrennt waren, konnten aus ihnen die Chlorwasserstoffverbindungen so rein dargestellt werden, dafs mit Sicherheit die Abweichung im Schmelzpunkte nachzuweisen war.

Die kleinen Nadeln des chlorwasserstoffsauren β-gechlorten Bibenzylamins schmelzen bei 225 bis 228°.

Aus dem bromwasserstoffsauren Salze wurden noch dargestellt:

jodwasserstoffsaures Salz; lange weifse atlasglänzende Nadeln, die in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich sind und bei 215° schmelzen;

salpetersaures Salz; kleine atlasglänzende, in Weingeist ziemlich schwer lösliche Warzen und Sternchen, die bei 204 bis 205° schmolzen.

γ-Gechlortes Bibenzylamin:

Bromwasserstoffs. γ-gechlortes Bibenzylamin $(C_7H_6Cl)_2HN$, HBr. — Aus B gewonnen. Leichter löslich in Wasser als das entsprechende Salz des *β*-gechlorten Bibenzylamins. Kleine Nadeln, die bei 210 bis 212° schmelzen.

0,454 Grm. bei 100° getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,241 AgBr = 22,6 pC. Br.

Die Formel verlangt 23,0 pC. Br.

Aus dem bromwasserstoffsauren Salze wurde noch dargestellt:

chlorwasserstoffsaures Salz; bei 218 bis 220° schmelzende kleine Nadeln;

jodwasserstoffsaures Salz; kleine, in Weingeist sehr leicht lösliche Nadeln, die bei 187° schmelzen;

salpetersaures Salz; zarte mikroscopische Blättchen, leicht löslich in Weingeist und bei 193° schmelzend.

δ-Gechlortes Bibenzylamin:

Bromwasserstoffs. δ-gechlortes Bibenzylamin $(C_7H_6Cl)_2HN$, HBr. — Aus B gewonnen. Die am Leichtesten lösliche Bromwasserstoffverbindung. Kleine Nadeln, die bei 198 bis 199° schmolzen.

0,4375 Grm. bei 100° getrocknet lieferten mit Silberlösung 0,2345 AgBr = 22,8 pC. Br.

Die Formel verlangt 23,0 pC. Br.

Aus dem bromwasserstoffsauren Salze wurde noch dargestellt:

chlorwasserstoffsaures Salz; Schmelzpunkt 221 bis 222°;

jodwasserstoffsaures Salz; in Weingeist ziemlich leicht lösliche weifse kleine Nadeln, die bei 216 bis 218° schmolzen;

salpetersaures Salz; büschelförmig vereinigte Nadeln, die in Weingeist sehr leicht löslich sind und bei 177 bis 179° schmolzen.

Schmelzpunkte der Salze	Gechlortes Bibenzylamin :			
	α	β	γ	δ
Chlorwasserstoffsaures	288-289°	225-228°	218-220°	221-222°
Bromwasserstoffsaures	283-290°	224° (bei 230° erstarrend)	210-212°	198-199°
Jodwasserstoffsaures		215°	187°	216-218°
Salpetersaures		204-205°	193°	177-179°

3. *Gechlortes Benzylamin* $(C_7H_6Cl)H_2N$. — Nachdem aus B die Salze des gechlorten Bibenzylamins herauskrystallisirt waren, enthielt es noch das bromwasserstoffsaure gechlorte Benzylamin, welches jedoch durch Umkrystallisiren aus Wasser, in welchem es sehr leicht löslich war, nicht farblos erhalten werden konnte. Es wurde deshalb die freie Base durch Destillation mit Kalilauge daraus abgeschieden, welche als farblose Flüssigkeit überging. In Weingeist und Aether ist sie leicht, in Wasser nicht löslich und verwandelt sich an der Luft durch Kohlensäureaufnahme in ein festes Salz.

Chlorwasserstoffs. gechlortes Benzylamin $(C_7H_6Cl)H_2N$, HCl. — Kleine weifse Nadeln, die sich in Wasser und Weingeist leicht lösen und bei 197° schmelzen. — Platinchlorid

bringt in der concentrirten weingeistigen Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der unter dem Mikroscop rhombische Blättchen erkennen läfst und sich ziemlich leicht in Wasser und Weingeist löst.

0,4515 Grm. bei 100° getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,128 Pt = 28,3 pC. Pt.

Die Formel $[(C_7H_6Cl)H_2N, HCl]_2, PtCl_4$ verlangt 28,2 pC. Pt.

Greifswald, 5. April 1869.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen Ursachen;

von *Alex. Naumann.*

Thermochemische Verhältnisse, welche nachher erörtert werden, veranlafsten mich zunächst zu versuchen, ob Jod und Schwefelwasserstoff, welche sich bei Gegenwart von Wasser in Schwefel und Jodwasserstoff umsetzen, *bei Ausschluss von Wasser* aufeinander einwirken.

In einem continuirlichen Entwickelungsapparat wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen Schwefelwasserstoff erzeugt und derselbe in langsamem Strome durch ein Rohr geleitet, welches eine 8 Centimeter lange Säule von Schwefelkaliumstückchen und fernerhin in einer Länge von 48 Centimetern Chlorcalcium enthielt. Hierauf gelangte

der Schwefelwasserstoff in einen Kugelapparat, in welchem sich eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff befand. Das Jod hatte mehrere Tage über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden und der Schwefelkohlenstoff war durch Chlorcalcium entwässert worden. Aus dem Kugelapparat führte ein Ableitungsrohr in eine auf eine Länge von 32 Centimetern mit Stücken von neutralem Chlorcalcium gefüllte U förmige Röhre, an welche sich ein weiterer Kugelapparat mit destillirtem Wasser anschlofs. Das Chlorcalcium der U förmigen Röhre hatte einen doppelten Zweck: einmal jedes Zurücktreten von Wasserdämpfen in die Jodlösung zu verhüten, und zum Anderen das Jod zurückzuhalten, welches durch den Schwefelwasserstoffstrom nebst Schwefelkohlenstoffdämpfen aus der Jodlösung mitgeführt wurde und sich beim Eintritt in das im Kugelapparat vorgelegte Wasser mit dem Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff und Schwefel umgesetzt haben würde. Es lagert sich das Jod vorzugsweise auf den ersten Chlorcalciumstückchen ab, und bei längerer Dauer des Schwefelwasserstoffstroms schreitet die dunklere Färbung auch der folgenden Stückchen immer weiter vor.

In der beschriebenen Vorrichtung wurde der langsame Schwefelwasserstoffstrom mehrere Tage lang unterhalten in einem Raume, dessen Temperatur zwischen 9 und 12° C. schwankte. War der die Jodlösung enthaltende Kugelapparat nahe daran, sich an der Eintrittsstelle des Gases in die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod zu verstopfen, so wurde letzteres entweder durch Hin- und Herneigen des Kugelapparats, oder wenn die Lösung durch Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs zu concentrirt geworden war durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff wieder aufgelöst. Während der mehrtägigen Dauer des Versuchs zeigte das in dem Kugelapparat vorgelegte Wasser bei den je nach Verlauf

einiger Stunden vorgenommenen Prüfungen keine Spur von Jodwasserstoff, weder durch Stärkelösung und salpetrige Säure eine Färbung, noch beim Zusammenbringen mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag oder eine Trübung nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbade.

Es konnte demnach etwa gebildeter Jodwasserstoff in der Jodlösung selbst vorausgesetzt werden. Um aus dieser den absorbirten Schwefelwasserstoff zu entfernen, wurde der Schwefelwasserstoffapparat durch einen continuirlichen Kohlensäureentwickelungsapparat ersetzt und etwa zwei Tage lang ein langsamer Kohlensäurestrom durchgeleitet. Die Jodlösung in Schwefelkohlenstoff hält nämlich den Schwefelwasserstoff so hartnäckig absorbirt, dafs nach eintägigem Kohlensäurestrom frisch vorgelegtes Wasser noch Spuren von Schwefelwasserstoff erkennen liefs. Auch während der ganzen Dauer des Kohlensäurestroms zeigte sich ebenfalls durchaus kein Jodwasserstoff in dem Wasser des Kugelapparats. Es wurde nun ein Theil der Jodlösung mit Wasser geschüttelt und der durch ein mit Wasser benetztes Filter, welches den Schwefelkohlenstoff zurückhält, filtrirten wässerigen Lösung das freie Jod durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entzogen, so dafs eine Probe auf Zusatz von Stärkelösung keine blaue Färbung mehr gab. Eine Lösung von salpetersaurem Silber verursachte hierauf nur eine Trübung, Stärkelösung und salpetrige Säure eine blaue Färbung. Die Entstehung dieser geringen Spuren von Jodwasserstoff schreibe ich sehr kleinen Mengen von, durch die Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff hartnäckig zurückgehaltenem, Schwefelwasserstoff zu, welcher beim Zusatz von Wasser die Bildung der beobachteten Spuren von Jodwasserstoff veranlafste. Hierzu berechtigt der Umstand, dafs durch den viertägigen Gasstrom auch keine Spur von Jodwasserstoff mitgeführt worden war. Um in letzterer Hinsicht möglichst sicher zu gehen, wurde aus der

mit neutralem Chlorcalcium gefüllten, zwischen den beiden Kugelapparaten eingeschalteten Röhre das übergegangene Jod unter Erwärmen durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Das hierauf in wenig Wasser gelöste Chlorcalcium zeigte mit Stärkelösung und salpetriger Säure zwar eine schwache vorübergehende violette Färbung, dieselbe darf aber nicht auf Rechnung von übergeführtem Jodwasserstoff geschrieben werden, da eine Probe des angewandten neutral reagirenden Chlorcalciums mit Jod vermischt und von diesem unter Erwärmen durch einen Kohlensäurestrom wieder befreit dieselbe Erscheinung gab.

Hinzugefügt sei noch, dafs mit dem gleichen Erfolg ein zweiter Versuch ausgeführt wurde, bei welchem, um die Anwendung gröfserer Jodmengen und eines bedeutenderen, der Verstopfung vorbeugenden Ueberschusses des Lösungsmittels zu ermöglichen, der Kugelapparat durch eine Woulfe'sche Flasche ersetzt war. Diese war dreifach tubulirt und gestattete durch Einsenken eines Thermometers den Nachweis, dafs eine auf einen chemischen Vorgang hinweisende Temperaturwirkung nicht eintritt, indem die bei etwas stärkerem Gasstrome bemerkbare Temperaturerniedrigung mit der Schnelligkeit desselben zu- und abnimmt und sich dadurch als der Verdampfung von Schwefelkohlenstoff entstammend erweist.

Der beschriebene Versuch berechtigt also für gewöhnliche Temperatur zu dem Schlufs, *dafs Schwefelwasserstoff und in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod sich nicht umsetzen.* Zugleich erweist derselbe, *dafs Schwefelwasserstoff auch auf festes und sogar auf gasförmiges Jod bei Ausschluſs von Wasser nicht einwirkt*, da bald nach Beginn des Versuchs sowohl an verschiedenen Stellen des Kugelapparats durch theilweises Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs, als auch auf dem Chlorcalcium in Gasform mitgeführtes festes Jod sich abgelagert hatte, über welches

dann mehrere Tage lang der Schwefelwasserstoff hindurch, ohne dafs sich in dem vorgelegten Wasser auch nur eine Spur von Jodwasserstoff nachweisen liefs.

Ferner *zeigt eine* leicht anzustellende *augenfällige Reaction die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff.* Sättigt man nämlich eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoffgas, so verschwindet beim Aufbewahren der Geruch des letzteren nicht. Der Schwefelwasserstoff setzt sich also mit dem gleichzeitig gelösten Jod nicht um. Giefst man nun von dieser Lösung in Wasser, so trübt sich letzteres durch Ausscheidung von Schwefel, der je nach dem Mengenverhältnifs des vorhandenen Jods und Schwefelwasserstoffs entweder weifs, oder durch aufgelagertes Jod braun gefärbt ist. Am Zweckmäfsigsten verdünnt man eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit dem mehrfachen Volum dieses Lösungsmittels und leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Beim Zusammenbringen und Schütteln mit Wasser tritt dann in diesem weifser Schwefel auf *).

Die Betrachtung der einschlagenden *thermischen Verhältnisse* gibt Aufschlufs über das beobachtete chemische Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff.

Der Gesammt-Wärmeinhalt oder besser gesagt die Energie der durch das Moleculargewicht ausgedrückten Menge Schwefelwasserstoff ($H_2S = 34$) beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 5480 Wärmeeinheiten weniger als derjenige der in ihr

*) Vorstehendes spricht schon für sich gegen die von A. Winkler im Journ. f. prakt. Chem. CII, 33 empfohlene Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche mit Wasser überschichtet ist. Eine directe Prüfung, deren nähere Ergebnisse ich in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1869, 179 schon mitgetheilt habe, liefs die Angaben, welche einen Vorzug des Winkler'schen Verfahrens begründen sollen, als nicht zutreffend erscheinen.

enthaltenen Mengen der Elemente im freien Zustande, da nach Favre und Silbermann *) die directe Bildung der angegebenen Menge von Schwefelwasserstoff aus den Elementen mit einer Wärmeentbindung von 2 . 2740 = 5480 Wärmeeinheiten verknüpft sein würde. Ferner übertrifft die Energie der durch das Moleculargewicht bezeichneten Menge von Jodwasserstoff (HJ = 128) diejenige der in ihm enthaltenen Elemente im freien Zustande um 3600 **) Wärmeeinheiten, d. h. die directe Bildung der angegebenen Menge von Jodwasserstoff aus den Elementen würde mit einer Wärme*bindung* von 3600 Wärmeeinheiten verknüpft sein. Demnach würde die chemische Umsetzung :

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S \text{ ***)}$$

eine Wärmebindung von 5480 + 2 . 3600 = 12680 Wärmeeinheiten bedingen, da sowohl die Trennung von Wasserstoff und Schwefel, als auch die Vereinigung von Wasserstoff mit Jod Wärme erfordert. Diese Zahl bezieht sich auf festes Jod; die Umsetzung mit gelöstem würde ebensoviel Wärmeeinheiten weniger beanspruchen, wie bei dessen Auflösung gebunden werden.

Nun besteht aber für Verbindungen nach festen Verhältnissen die allgemeine Erfahrung, dafs sich vorzugsweise leicht solche chemische Umwandlungen hervorrufen lassen, welche ein Freiwerden von Wärme bedingen, bei welchen also chemische Spannkraft †) in lebendige Kraft umgesetzt

*) Diese Annalen LXXXVIII, 166; Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 456; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1853, S. 18.

**) Ebendaselbst.

***) Mit dieser Umsetzungsgleichung soll nicht gesagt sein, dafs ein einzelnes Atom Schwefel auftrete, sondern sie soll nur in einfachster Weise die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen.

†) Wenn durch chemische Umwandlung eines Systems von Körpern in ein anderes System Wärme erzeugt werden kann, so soll, gemäfs Helmholtz (Abhandlung über die Erhaltung der Kraft,

wird, und dafs mit Wärmebindung verknüpfte Umsetzungen nur unter bestimmten Bedingungen vor sich gehen, auf deren nähere Erörterung hier nicht eingegangen werden soll *). Schon vom Standpunkt dieser Erfahrung aus war die Umsetzung zwischen trockenem Jod und Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff und Schwefel unwahrscheinlich. Die beschriebenen Versuche liefern den Nachweis, dafs dieselbe überhaupt nicht statthat.

Wenn dem gegenüber *bei Gegenwart von Wasser* die Umsetzung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff und Schwefel vor sich geht, so liegt der Grund hierfür darin **), dafs die Anwesenheit des Wassers einen weiteren, von einer Wärme*entbindung* begleiteten Vorgang zur Folge hat, so dafs die Gesammtsumme der durch die einzelnen Vorgänge bedingten, theils negativen, theils positiven Wärmeentwickelungen dann eine positive wird und sich also im Ganzen eine Wärmeentbindung ergiebt. Die Gegenwart von Wasser bedingt nämlich ein Lösen der nach obiger Umsetzungsgleichung gebildeten 2 Molecule Jodwasserstoff, wodurch 2 . 18900 ***) = 37800 Wärmeeinheiten frei werden.

1847), die Energie, welche das erstere System mehr besitzt als das zweite, als *chemische Spannkraft* bezeichnet werden. Die letztere wird also in lebendige Kraft, in Wärme verwandelt, wenn das erstere System in's zweite übergeht; umgekehrt wird dann Wärme in chemische Spannkraft umgesetzt, wenn aus dem zweiten System das erstere hervorgeht.

*) In gedachter Hinsicht scheint der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie eine bedeutende, wenn auch noch im Einzelnen nachzuweisende und näher zu bestimmende Rolle zu spielen. Betreffende Andeutungen finden sich in einer von mir verfafsten demnächst erscheinenden Schrift über Thermochemie.

**) Worauf früher Schröder van der Kolk (Pogg. Ann. 1867, CXXXI, 411) hingewiesen hat.

***) Favre und Silbermann, diese Annalen LXXXVIII, 157; Ann. chim. phys. [3] XXXVII, 412; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1853, S. 12.

Es ist demnach der obigen, für Ausschluſs von Wasser berechneten Wärmeentwickelung von + 12680 Wärmeeinheiten bei Gegenwart von Wasser noch hinzuzurechnen die bei der Lösung von 2 Moleculen Jodwasserstoff in Wasser frei werdende Wärme im Betrag von + 37800 Wärmeeinheiten, und ferner noch die in ihrem Zahlenwerthe noch unbekannte, aber für sich nach angestellten Versuchen negative Wärmeentwickelung (— x) bei der Lösung des festen Jods in Wasser und wässeriger Jodwasserstoffsäure genommen mit entgegengesetztem also positivem Vorzeichen.

Die Gesammtwärmeentwickelung bei der durch obige Gleichung ausgedrückten Umsetzung beträgt demnach bei Gegenwart von Wasser:

$$37800 + x - 12680 = 25120 + x \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Dieselbe ist demnach eine positive, d. h. es findet eine Wärmeentbindung statt, welche 25120 Wärmeeinheiten übersteigt.

Dem Ergebniſs dieser Berechnung entsprechend zeigt sich bei der Darstellung von wässeriger Jodwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches fein zertheiltes Jod enthält, und nachher in die Lösung von Jod in der entstandenen wässerigen Jodwasserstoffsäure ein Freiwerden von Wärme, und pflegt man deshalb, wenn man in gröſserem Maſsstabe arbeitet, das Reactionsgefäſs von Aufsen abzukühlen.

Durch besondere Versuche, bei welchen die durch Vermischen wässeriger Jodwasserstofflösungen von verschiedenem specifischen Gewicht mit einem gleichen Volum Wasser hervorgebrachten Temperaturerhöhungen verglichen wurden, bestätigte sich die, vielleicht durch anderweitige Versuche schon bewahrheitete, Voraussetzung, daſs eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff beim Verdünnen mit Wasser um so mehr Wärme frei werden läſst, je concentrirter sie ist. Daraus folgt, daſs bei der Absorption

gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei wird, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält. Es mufs mithin der positive Summand 37800 der bei Gegenwart von Wasser durch die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff und die erfolgende Lösung des gebildeten Jodwasserstoffs stattfindenden Wärmewirkung in dem Maße abnehmen, als sich der Jodwasserstoff in der Flüssigkeit anreichert. Wie berechnet erfordert die Umsetzung der durch obige Gleichung ausgedrückten Gewichtsmengen von Jod und Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff und Schwefel 12680 Wärmeeinheiten. Ist die Lösungswärme der gebildeten Jodwasserstoffsäure durch fortwährende Vermehrung des Jodwasserstoffgehalts der Flüssigkeit allmälig von 37800 Wärmeeinheiten so weit gesunken, dafs dieselbe, vermehrt um die Lösungswärme des festen Jods in der Flüssigkeit, nur noch 12680 Wärmeeinheiten beträgt, so heben sich die positiven und negativen Wärmewirkungen geradezu auf, die Gesammtwärmeentwickelung ist Null. Hiernach stand ferner zu erwarten, dafs der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff eine Grenze gesteckt sei, dafs eine gewisse Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung nicht überschritten werden könne, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbirt werden müsse.

Die angestellten Versuche haben diese weitere Vermuthung vollkommen bestätigt.

Wenn chemische Umsetzungen unter sonst vergleichbaren Verhältnissen um so lebhafter vor sich gehen, je gröfser die freiwerdende Wärme ist, so spricht schon der Verlauf der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod bei Gegenwart von Wasser für eine allmälige Abnahme der Wärmeentbindung. Nachdem nämlich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches zertheiltes Jod enthält, sich

so viel Jodwasserstoff gebildet hat, dafs die Flüssigkeit schon bedeutendere Mengen von Jod zu lösen vermag, so wird bei genügendem Zusatz von Jod, den man zweckmäfsig so regelt, dafs die Flüssigkeit fortwährend tief braun gefärbt erscheint, selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom eine Zeit lang fast vollständig absorbirt, so dafs zur Vermeidung allzustarker Erhitzung Abkühlung des Reactionsgefäfses nöthig wird. Allmälig nimmt dann die Absorption ab, bis solche auch für einen sehr verlangsamten Strom nicht mehr augenfällig ist. Die Einwirkung hat dann immerhin noch nicht aufgehört, sondern setzt sich immer langsamer fort. Es wurde diefs ermittelt durch das unter Entfärbung sich kund gebende Verschwinden nach und nach zugesetzter kleinerer Jodmengen und durch Bestimmungen des specifischen Gewichts der entstandenen Jodwasserstofflösungen.

In eben erwähnter Weise wurde auch die Grenze der Einwirkung festgestellt. Die hierfür ausgeführten Bestimmungen des specifischen Gewichts sind insofern langwierig, als überschüssiges Jod aus der Flüssigkeit nicht durch Quecksilber, Silber oder Kupfer weggenommen werden kann, wegen der Löslichkeit der Jodverbindungen dieser Metalle in der concentrirten Säure. Durch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform läfst sich einer concentrirteren wässerigen Lösung von Jodwasserstoff freies Jod nur zum kleineren Theil entziehen, da letztere das bessere Lösungsmittel ist und umgekehrt das Jod einer Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gröfstentheils entzieht. Es wurden deshalb unter fortwährendem langsamem Einleiten von Schwefelwasserstoff, so lange die Flüssigkeit sich noch entfärbte, geringe Mengen von Jod zugesetzt, oder von Wasser, wenn starke Bräunung nicht verschwinden wollte, bis sich eine hellgelbe oder hellbraune Färbung constant zeigte. Nach mehreren Versuchen *entspricht dem Maximum der zu erreichenden Concentration der*

wässerigen Jodwasserstoffsäure ein specifisches Gewicht von 1,56 für Flüssigkeiten von 15 bis 18° C. bezogen auf Wasser von 15°. Hellgelbe, fast ganz jodfreie Flüssigkeiten gaben als untere Grenze der beobachteten specifischen Gewichte 1,54; hellbraune als obere Grenze 1,59; eine ganz hellbraune, die ebenfalls nur äufserst geringe Mengen von freiem Jod enthielt, geradezu 1,56. Diese specifischen Gewichte sind unmittelbar nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Schwefel bestimmt worden, da besondere Versuche gelehrt hatten, dafs einerseits eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff durch vorsichtiges Sättigen mit trockenem Schwefelwasserstoff ihr specifisches Gewicht nicht wesentlich ändert, und dafs sogar andererseits bei Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch kurzes Aufkochen aus den bei den angestellten Versuchen erhaltenen Flüssigkeiten das specifische Gewicht etwas zu hoch gefunden wird, indem mehr Wasser mit entweicht, als dessen Verhältnifs zu Jodwasserstoff in der ursprünglichen Flüssigkeit entspricht. Die Temperaturen, bei welchen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Jod bis zum Maximum der zu erreichenden Concentration der entstehenden wässerigen Jodwasserstofflösung vollendet wurde, schwankten für die verschiedenen Versuche zwischen 10 und 15°.

Unterwirft man die schwefelwasserstoffhaltigen wässerigen Jodwasserstofflösungen von dem specifischen Gewicht 1,56 der Destillation, so geht von kurz über 120° ab unter allmälig langsamerem Steigen des Thermometers eine stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit über, welche durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt und hell ist. Es darf die hierdurch sich kund gebende wiederbeginnende Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die geringen sonst färbenden Jodmengen nicht auffallen. Bei 127° geht nämlich eine klare, braun gefärbte, an der Luft rauchende wässerige

Jodwasserstoffsäure von dem specifischen Gewicht 1,67 (bei 16 bis 19° bezogen auf Wasser von 15°) über, deren Tropfen in dem hellen Destillat untersinken. Es mufs daher der anfänglich übergehende Antheil verhältnifsmäfsig arm an Jodwasserstoff sein, wodurch die Umsetzung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff wieder ermöglicht wird.

Es erübrigte nun noch, den letzten Theil der aus thermochemischen Betrachtungen erschlossenen Ergebnisse durch den Versuch zu bestätigen, dafs nämlich die wässerige Jodwasserstofflösung, welche der Einwirkungsgrenze des Schwefelwasserstoffs auf Jod bei Gegenwart von Wasser entspricht und ein specifisches Gewicht von 1,56 zeigt, unter Wärmeentbindung Jodwasserstoffgas absorbiren müsse. Die Angabe *), dafs bei 0° durch Sättigen von Wasser mit Jodwasserstoff eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht 1,99 erhalten wird, liefs mich aus theoretischen Gründen nicht daran zweifeln, dafs hierbei bis zu Ende, also auch über das specifische Gewicht 1,56 hinaus, eine Wärmeentbindung stattfinde. Um jedoch jedem sonstigen Bedenken zu begegnen, wurde ein directer Versuch ausgeführt. Jodwasserstoffsäure wurde in einem Kölbchen durch Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung von Jod in wässeriger Jodwasserstoffsäure entwickelt, dann durch eine längere Uförmige, mit Glasscherben gefüllte und in kaltes Wasser eintauchende Röhre geleitet, strich hierauf über ein in die Leitung eingeschaltetes Thermometer und gelangte endlich in die vorgelegte Flüssigkeit. Seine Temperatur stimmte zufällig mit der Anfangstemperatur der letzteren überein. *Die wässerige Jodwasserstofflösung von dem specifischen Gewicht 1,56 absorbirte das einströmende Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung.*

*) V. de Luynes, Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1864, S. 498.

Wenn also die Umsetzung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff und Schwefel auch bei Gegenwart von Wasser aufhört, sobald die entstehende wässerige Jodwasserstofflösung das specifische Gewicht 1,56 erreicht hat, so darf man den Grund hierfür darin suchen, dafs die allmälig geringer gewordene Wärmeentbindung beim Auflösen des Jodwasserstoffs, vermehrt um die unbekannte Lösungswärme des Jods genommen mit positivem Vorzeichen, durch die Wärmebindung aufgehoben wird, welche die Bildung des Jodwasserstoffs aus Jod und Schwefelwasserstoff begleitet, indem bei weiterem Verlauf des chemischen Vorgangs chemische Spannkraft nicht mehr in Wärme umgesetzt werden kann, sondern umgekehrt Wärme sich in chemische Spannkraft verwandeln müfste. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dafs in einer concentrirteren wässerigen Jodwasserstofflösung, z. B. in der unter gewöhnlichem Luftdruck bei 127° übergehenden von dem specifischen Gewicht 1,67, beim Schütteln mit Schwefel die durch den auftretenden Geruch nach Schwefelwasserstoff erkennbare entgegengesetzte Umsetzung *) vor sich geht.

Vorstehendes giebt eine nähere Untersuchung des verschiedenen Verhaltens von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur, und führt zugleich die beobachteten Erscheinungen auf eine gemeinsame durchgreifende Ursache, auf die mit den chemischen Vorgängen verknüpften Wärmeentwickelungen zurück. Weitergehender, wenn auch naheliegender Betrachtungen mich enthaltend beschränke ich mich vorläufig auf die Bemerkung,

*) Die Zersetzung von Jodwasserstoff in einer kalt gesättigten wässerigen Lösung durch Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur wurde zuerst beobachtet von Hautefeuille, Bull. soc. chim. 1867 [2] VII, 198; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1867, S. 172.

dafs überhaupt, mit wenigen eine anderweitige Erklärung gestattenden Ausnahmen, die Bildung solcher chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen, deren Energie gröfser ist als diejenige der in ihnen enthaltenen Elemente im freien Zustande, sowie überhaupt diejenigen, bestimmten Verhältnissen folgenden, chemischen Umsetzungen, welche für sich unter Wärmebindung vor sich gehen müfsten, so zu sagen indirecte sind, d. h. nur gleichzeitig und in nothwendigem Zusammenhang mit anderen unter bedeutenderer Wärmeentbindung vor sich gehenden Umsetzungen statthaben.

Giefsen, 8. April 1869.

Untersuchungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Erlangen.

II. Untersuchungen über Phloron und Cresol und einige ihrer Derivate;

von *Albrecht von Rad.*

(Auszug aus Dessen Inaugural-Dissertation.)

I. Ueber Phloron und einige seiner Derivate.

Phloron, dieser dem Chinon so ähnliche Körper, wurde im Jahre 1862 zuerst von Rommier und Bouilhon *) aufgefunden, und zwar erhielten sie dasselbe, indem sie die

*) Compt. rend. LV, 214; Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1862, S. 322; Kekulé's org. Chemie Bd. III, 147.

bei der Rectification von rohem Phenol zwischen 195° und 220° übergehenden Producte mit concentrirter Schwefelsäure vermischt 24 Stunden stehen liefsen und hierauf mit Braunstein der Destillation unterwarfen. Es destillirte sodann eine gelbe wässerige Lösung von Phloron, in der gelbe ölige Tropfen schwammen, welche aber bald krystallinisch erstarrten. Sie prefsten dieselben zwischen Fliefspapier aus und reinigten sie durch Umkrystallisiren aus 60° warmem Wasser. Für das so erhaltene Product stellten sie die Formel $C_8H_8O_2$ auf und setzten einige Eigenschaften in Beziehung auf die Löslichkeitsverhältnisse, auf das Verhalten gegen Alkalien und Ammoniak und auf die Flüchtigkeit fest. Aufserdem erwähnten sie, dafs bei der Einwirkung von schefliger Säure ein Farbloswerden der gelben Phloronlösung stattfinde, welche nach dem Verdunsten des überschüssigen Wassers weifse Krystalle hinterlasse, die wahrscheinlich dem Hydrochinon homolog wären. Zuletzt führen sie noch einen Körper, dem sie den Namen Metaphloron beilegten, an. Derselbe schied sich beim Erkalten aus einer 60° warmen Lösung von rohem Phloron neben demselben aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhielten sie kleine Nadeln, welche bei 125° schmelzen.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Eigenschaften des Phlorons ersieht man leicht, wie unvollständig die Kenntnisse über dasselbe sind, und es war daher von Interesse, eine nähere Untersuchung von demselben zu unternehmen und einige Derivate darzustellen.

Das zu nachstehenden Untsuchungen angewandte Material wurde von Merck in Darmstadt bezogen und erwies sich bei der fractionirten Destillation als ein Gemenge von Phenol, Cresol und höher siedender Körper.

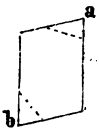
Darstellung von Phloron. — Eine Mischung von drei Theilen concentrirter Schwefelsäure und zwei Theilen Stein-

kohlentheerkreosot, welches zwischen 190 und 220° siedete, wurde 24 Stunden lang stehen gelassen. Die röthliche, syrupdicke Flüssigkeit hierauf in dem sechsfachen Volumen Wasser gelöst, die Lösung in eine sehr geräumige Retorte gebracht, die nöthige Menge Braunstein zugefügt und gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit trat eine ungemein heftige Reaction unter reichlicher Kohlensäureentwickelung ein. Während diese plötzliche Reaction stattfindet, ist es nothwendig, das Feuer zu entfernen, um das Uebersteigen des Oxydationsgemisches zu verhindern. Hat die Reaction jedoch nachgelassen, so kann wieder erwärmt werden, da von nun an keine so starke Einwirkung mehr zu befürchten ist. Gleich nach dem Beginne der Gasentwickelung zeigten sich im Retortenhalse und im Kühlrohre kleine gelbe Krystalle von Phloron, während später nur eine gelbe Flüssigkeit, eine Lösung des Phlorons in Wasser, destillirte. Die in dem Kühlrohr abgesetzten Krystalle wurden entfernt und abgepreſst, das stark gelb gefärbte Destillat aber mit Aether, welcher dem Wasser das Phloron vollkommen entzieht, ausgeschüttelt. Von der ätherischen Lösung wurde der Aether zum gröſsten Theile abdestillirt und der Rest der Verdunstung ausgesetzt, wobei sich viele gelbe Krystalle, die aber durch eine braune, scharf riechende Flüssigkeit verunreinigt waren, abschieden. Um diese möglichst zu entfernen, wurden die Krystalle mehrmals zwischen Fliefspapier abgepreſst. Hierauf wurden sie mit den im Kühlrohr abgesetzten vereinigt und mehrmals einer Sublimation über dem Wasserbade unterworfen.

Sehr wesentlich ist es bei der Darstellung von Phloron, die Mischung von Kreosot und Schwefelsäure so lange stehen zu lassen (gewöhnlich reicht eine Zeit von 24 Stunden hin) bis sich dieselbe, mit Wasser zusammengebracht, ohne Abscheidung von öligen Tropfen auflöst. Tritt aber eine solche

ein, so erhält man bei darauf folgender Oxydation kein Phloron, sondern es destillirt mit den Wasserdämpfen eine braune Flüssigkeit über. Wird nun das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die stark braun gefärbte ätherische Lösung vom Wasser abgehoben und der überschüssige Aether abdestillirt, so bleibt als Rückstand eine braune, aromatisch riechende, sich fettig anfühlende Flüssigkeit zurück. Dieselbe der Destillation unterworfen zeigte hierbei durchaus keinen constanten Siedepunkt, sondern ging zwischen 90 bis 230° über. Die letzten Tropfen erstarrten krystallinisch und erwiesen sich unter dem Mikroscop als weifse, sternförmig gruppirte Krystallnadeln. Ihre Menge reichte leider zu einer genaueren Untersuchung nicht hin.

Herr Professor Pfaff dahier hatte die Güte, das nach oben angegebenem Verfahren erhaltene Phloron einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und machte mir hierüber folgende Mittheilung. Die nadelförmigen gelben Krystalle gehören wahrscheinlich dem ein- und eingliederigen (klinorhomboïdischen) Krystallsysteme an. Der Querschnitt der feinen Säulchen zeigt sich nämlich rhomboïdisch. An einigen Enden scheinen auch unsymmetrische Flächen vorhanden zu sein. Möglich wäre auch noch das klinorhombische, indem bei a und b sich Andeutungen von Flächen bilden, welche die Säule rhombisch machen könnten. An so feinen Krystallen wird sich das aber kaum je entscheiden lassen.



Das Phloron läfst sich unzersetzt sublimiren und verbreitet dabei einen die Augen und Schleimhäute heftig angreifenden Geruch, welchen es aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur in viel geringerem Mafse besitzt.

Es ist schwerer als Wasser und schmilzt bei einer Temperatur, welche höher ist, als die des siedenden Wassers.

In kaltem Wasser löst es sich schwer, leichter in heifsem, sowie in Alkohol und Aether. Alle seine Lösungen sind gelb, reagiren neutral gegen Pflanzenfarben und färben thierische Membranen stark und dauernd braun. Durch Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol kann es in kleinen, aber chemisch sehr reinen Krystallen erhalten werden.

Phloron, der Elementaranalyse unterworfen, gab folgende, für die Formel $C_8H_8O_2$ gut stimmende Procentzahlen:

I. 0,274 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,148 Wasser = 0,0164 Wasserstoff, und 0,705 Kohlensäure = 0,19227 Kohlenstoff.

II. 0,2935 Grm. Substanz gaben 0,761 Kohlensäure = 0,2075 Kohlenstoff, und 0,161 Wasser = 0,0178 Wasserstoff.

II. 0,394 Grm. gaben 1,016 Kohlensäure = 0,2770 Kohlenstoff, und 0,212 Wasser = 0,02355 Wasserstoff.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	96	70,58	70,17	70,6	70,3
H_8	8	5,88	5,98	6,0	5,97
O_2	32	23,54	—	—	—
	136	100,00.			

Umwandlungen und Zersetzungen des Phlorons.

Die wässerige Lösung des Phlorons färbt sich durch Stehenlassen am Licht und an der Luft braun. Verdünnte Salpetersäure löst es ohne Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit auf. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst es gleichfalls mit gelber Farbe, während concentrirte eine braune Lösung bewirkt, aus welcher nach längerem Kochen beim Erkalten sich farblose Krystalle (Chlorhydrophloron) ausscheiden. Wird zu diesen in der Flüssigkeit suspendirten Krystallen etwas chlorsaures Kali zugesetzt und erwärmt, so verwandeln sich diese in eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten allmälig krystallinisch erstarrt. Trockenes Chlorgas

über Phloreol geleitet, bewirkt zunächst unter Wärmeentwickelung ein Zerfliefsen desselben zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei weiterer Einwirkung des Chlors fest wird.

Durch Schwefelsäure wird Phloron gelb gelöst; beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Werden zu Phloronlösungen Alkalien oder Ammoniak gebracht, so entsteht rasch eine braune Farbe, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Schweflige Säure verwandelt es unter Entfärbung der Lösung in Hydrophloron. Zinnchlorür ruft gleichfalls eine Entfärbung hervor, während Eisenchlorid ein Dunkelwerden der Lösung und Schwefelwasserstoff eine Fällung bewirkt. Mit festem Kali bildet Phloron eine dunkelgrüne Masse.

Das zur Darstellung von Phloron angewandte Material enthält dem Siedepunkte nach offenbar Cresol und Xylylphenol. Da aber bis jetzt noch nicht nachgewiesen ist*), aus welchem der beiden Körper Phloron entsteht, so lag es sehr nahe, in dieser Hinsicht Versuche anzustellen. Es wurden nun gleiche Gewichtsmengen von Cresol vom Siedepunkt 198° und von einem bei 214° siedenden Destillationsproduct, das dem Siedepunkt nach Xylylphenol war, auf gleiche Weise mit concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und dann der Destillation mit Braunstein unterworfen. Aus dem Cresol wurde auf diese Weise eine verhältnifsmäfsig grofse Menge von ziemlich reinem Phloron gewonnen, während der andere Körper eine braune schmierige Masse, mit einigen wenigen Phloronkrystallen durchsetzt, lieferte.

Phloron kann aber nicht nur aus Cresol, wie ich Gelegenheit zu beobachten gehabt habe, erhalten werden, sondern auch aus Buchenholztheerkreosot, hauptsächlich Kreosol enthaltend, indem man letzteres auf oben angegebene Art mit

*) Kekulé's org. Chemie III, 147.

Schwefelsäure und Braunstein behandelt *). Das erhaltene Phloron war der Zusammensetzung nach sowohl, als auch nach den Eigenschaften identisch mit dem aus Steinkohlentheerkreosot gewonnenen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,252 Grm. Substanz gaben 0,6514 Kohlensäure und 0,1402 Wasser. Dieses giebt:

	berechnet		gefunden
C_8	96	70,58	70,49
H_8	8	5,88	6,17
O_2	32	23,54	—
	136	100,00.	

In der so eben citirten Abhandlung in der Zeitschrift für Chemie wurde am Schlusse die Frage aufgeworfen, ob vielleicht aus Guajacol das nächst niedrige Homologe des Phlorons gewonnen werden könne. Ein hierüber angestellter Versuch, zu welchem durch trockene Destillation des Guajakharzes gewonnenes Guajacol benutzt wurde, zeigte, dafs dasselbe bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein einen Körper liefere, welcher die gröfste Analogie sowohl in Farbe als Geruch mit dem Phloron erkennen liefs. Auch die Erscheinungen während der Oxydation waren vollkommen übereinstimmend mit denjenigen, welche man bei der Darstellung des Phlorons aus Buchenholztheerkreosot wahrnimmt. Ob nun dieser Körper Phloron oder das nächst niedrige Homologe sei, mufs ich dahin gestellt sein lassen, indem mir zu einer näheren Untersuchung das nöthige Material fehlte.

Hydrophloron, $C_8H_{10}O_2$.

Das Hydrophloron wird durch Einleiten von schwefliger Säure in eine gesättigte wässerige Phloronlösung, in welcher

*) v. Gorup-Besanez und v. Rad, Zeitschrift für Chemie IV, 560.

noch Phloron suspendirt ist, gewonnen. Beim Beginn der Einwirkung tritt ein Braunwerden der Lösung ein, welches sich später auch auf die suspendirten Krystalle erstreckt. Diese braun gewordenen Krystalle ballen sich zu gröfseren Massen, welche mit farblosem Hydrophloron durchsetzt erscheinen, zusammen. Bei fortgesetzter längerer Einwirkung der schwefligen Säure jedoch verschwindet die Bräunung und man ist zuletzt im Stande, nur farblose Krystalle zu erkennen. Die so erhaltenen Krystalle werden auf ein Filter geworfen, abgepreſst und in heifsem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat scheidet, etwas eingedampft, beim Erkalten weifsliche, ins Braune ziehende, zu Gruppen gelagerte Krystalle aus. Die Mutterlauge derselben besitzt eine stark braune Farbe.

Das Hydrophloron bildet, aus heifsem Wasser krystallisirt, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Es sublimirt, indem es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättern. Es ist in Wasser namentlich in der Wärme leicht löslich; auch von Alkohol und Aether wird es schnell gelöst.

Ammoniak färbt Hydrophloronlösung braun. Bei längerem Stehenlassen an der Luft und Erwärmen geht die braune Farbe in eine schöne dunkelrothe über. Mit Natronlauge zeigt sich Anfangs eine grüne Färbung, die sich aber schnell an der Luft in eine braune verwandelt. Beim Kochen seiner Lösungen mit Eisenchlorid und verdünnter Salpetersäure wird Phloron gebildet; dasselbe bewirkt salpetersaures Silberoxyd unter Abscheidung von metallischem Silber. Festes Kali bildet mit Hydrophloron eine dunkelgrüne Masse. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird durch Hydrophloronlösung gelb gefärbt und beim Kochen scheidet sich Kupferoxydul aus, indem stark der Geruch nach Phloron auftritt.

Hydrophloron löst sich in rauchender Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so bildet sich ein in Wasser ungemein lösliches, in absolutem Alkohol unlösliches Barytsalz. Seine wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung und reducirt Silbersalze. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht eine weiße Fällung. Hydrophloron der Elementaranalyse unterworfen gab folgende Zahlen:

I. 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,7165 Kohlensäure = 0,1954 Kohlenstoff, und 0,1835 Wasser = 0,0203 Wasserstoff.

II. 0,28275 Grm. Substanz gaben 0,723 Kohlensäure = 0,1972 Kohlenstoff, und 0,1905 Wasser = 0,0211 Wasserstoff.

III. 0,262 Grm. Substanz gaben 0,671 Kohlensäure = 0,183 Kohlenstoff, und 0,1725 Wasser = 0,01916 Wasserstoff.

	berechnet		gefunden		
C_8	96	69,49	69,9	69,7	69,8
H_{10}	10	7,24	7,2	7,4	7,3
O_2	32	23,27	—	—	—
	138	100,00.			

Chlorhydrophloron, $C_8H_9ClO_2$.

Dasselbe wird durch Auflösen von Phloron in concentrirter Salzsäure dargestellt. Phloronkrystalle werden mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei sich ein Theil derselben mit gelber Farbe auflöst. Wird nun erwärmt, so tritt Bräunung der Lösung ein und die nicht gelösten Krystalle bilden schwere braune ölige Tropfen. Hat man die Flüssigkeit einige Zeit hindurch bis zum Kochen erhitzt und läßt man dieselbe erkalten, so scheiden sich reichlich braunweiße Krystalle aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser farblos erhalten werden können.

Die Analyse dieser Körper, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, ergab folgende Resultate:

I. 0,405 Grm. Substanz gaben 0,82875 Kohlensäure = 0,2246 Kohlenstoff, und 0,2005 Wasser = 0,0222 Wasserstoff.

II. 0,2785 Grm. Substanz gaben 0,567 Kohlensäure = 0,1546 Kohlenstoff, und 0,141 Wasser = 0,0156 Wasserstoff.

0,286 Grm. Substanz gaben 0,190 Chlorsilber = 0,0491 Chlor.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung des Chlorhydrophlorons: $C_8H_9ClO_2$.

	berechnet		gefunden	
C_8	96	55,65	55,45	55,51
H_9	9	5,21	5,48	5,60
Cl	35,5	20,57	20,80	—
O_2	32	18,57	—	—
	172,5	100,00.		

Das Chlorhydrophloron wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Gestalt farbloser seideglänzender Nadeln erhalten, die in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erwärmen schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblos wird und krystallinisch erstarrt. Sie sublimiren unter theilweiser Zersetzung in farblosen glänzenden Blättchen, indem neben denselben violette Nadeln auftreten. Chlorhydrophloronlösung scheidet aus salpetersaurem Silberoxyd beim Erwärmen Silber aus, während gleichzeitig der Geruch nach gechlortem Phloron auftritt. Chlorhydrophloronkrystalle werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. In seinen Lösungen entsteht mit Ammoniak und Alkalien sofort eine braune Farbe. Seine wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd Kupferoxydul aus. Festes Chlorhydrophloron mit Aetzkali zusammengebracht bildet eine grüne Masse.

Monochlorphloron, $C_8H_7ClO_2$, *und Dichlorphloron*, $C_8H_6Cl_2O_2$.

Leitet man trockenes Chlorgas über Phloron, so tritt schwache Erwärmung ein und die Phloronkrystalle zerfliefsen, nach vorausgegangener Bräunung, zu einer gelben Flüssig-

keit. Um die Einwirkung des Chlors zu unterstützen, wird das in einer Röhre sich befindende Phloron durch warmes Wasser etwas erwärmt, und das Einleiten des Chlors so lange fortgesetzt, bis kein Entweichen von Salzsäure mehr stattfindet. Wird nun die Röhre entfernt und erkalten gelassen, so zeigt sich die darin befindliche Flüssigkeit mit schwach gelb gefärbten Krystallen durchsetzt. Das erhaltene Product wird in heifsem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol hierauf über dem Wasserbade verdunstet und die concentrirte heifse Lösung in die Kälte gestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Krystallgemenge, aus Nadeln und Blättchen bestehend, aus. Die Krystalle werden nun auf einem Filter gesammelt, abgepreſst und sodann in ein Kölbchen gebracht, in welches man so lange starken Alkohol eingiefst, bis sich alle Krystallnadeln gelöst haben. Die zurückbleibenden Blättchen werden auf ein Filter geworfen, abgepreſst und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Ihre Mutterlauge scheidet, nachdem sie durch Erwärmen über dem Wasserbade eingeengt wurde, beim Erkalten zarte gelbe Nadeln aus, welche man zu weiterer Reinigung einigemal umkrystallisirt.

Die nach angegebenem Verfahren gereinigten gelben Nadeln gaben bei der Chlorbestimmung folgende Zahlen :

I. 0,188 Grm. Substanz gaben 0,172 Chlorsilber = 0,04255 Chlor.
II. 0,220 Grm. Substanz gaben 0,2015 Chlorsilber = 0,04993 Chlor.
III. 0,235 Grm. Substanz gaben 0,2105 Chlorsilber = 0,05201 Chlor.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_6	96	56,30	—	—	—
H_7	7	4,10	—	—	—
Cl	65,5	20,82	22,6	22,6	22,1
O_2	32	18,78	—	—	—
	170,5	100,00.			

Beim Vergleichen der berechneten mit den gefundenen Zahlen ersieht man, dafs sich das Monochlorphloron, ähnlich dem Monochlorchinon, durch Umkrystallisiren von höher gechlorten Producten nicht vollständig reinigen läfst.

Das untersuchte Product stellte gelbe Nadeln dar, welche schon unter 100° zu einer braunen öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, schmelzen. Die Nadeln besitzen einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und sind in Alkohol, Aether und Essigsäure leicht löslich. Wird Monochlorphloron in schwachem Weingeist gelöst und die Lösung längere Zeit bis zum Kochen erwärmt, so scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit beim Erkalten ein brauner krystallinischer Körper ab, welcher möglicher Weise braunes Chlorhydrophloron sein könnte. Von concentrirter Schwefelsäure wird Monochlorphloron mit dunkelgelber Farbe gelöst. Die essigsaure Lösung desselben geht mit Natronlauge behandelt, Anfangs grün werdend, schnell ins Braune über. Die weingeistige Lösung wird in Ammoniak oder Natron sogleich braun. Salpetrigsaures Kali ruft beim Erwärmen eine schön rothbraune Färbung hervor. Wird schweflige Säure in Wasser, in welchem Monochlorphloronkrystalle suspendirt sind, unter Erwärmen eingeleitet, so scheiden sich nach dem Erkalten farblose Krystalle aus (Monochlorhydrophloron).

Die bei der Behandlung des Phlorons mit Chlor neben Monochlorphloron erhaltenen gelben Blättchen ergaben bei der Chlorbestimmung folgende Zahlen :

I. 0,135 Grm. Substanz gaben 0,1945 Chlorsilber = 0,048 Chlor.
II. 0,294 Grm. Substanz gaben 0,417 Chlorsilber = 0,1030 Chlor.

Die Elementaranalyse der mehrmals mit kalter Essigsäure ausgewaschenen Blätter ergab folgende Werthe :

0,2779 Grm. Substanz gaben 0,479 Kohlensäure = 0,1306 Kohlenstoff, und 0,079 Wasser = 0,00877 Wasserstoff.

Daraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden	
C_8	96	46,82	47,14	—
H_6	6	2,43	3,1	—
Cl_2	71	34,68	35,5	35,08
O_2	32	16,12	—	—
	205	100,00.		

Obige Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe läfst nicht vollkommen reines Dichlorphloron erkennen.

Das Dichlorphloron stellt hellgelbe, sich fettig anfühlende Blättchen dar, die sich in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem Alkohol, kochender Essigsäure und Aether leicht auflösen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst. Mit Natron, Ammoniak und Eisenchlorid tritt in weingeistiger Lösung Bräunung ein. In wässeriger schwefliger Säure löst es sich farblos auf, indem Dichlorhydrophloron gebildet wird.

Behandelt man Phloron mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, so entstehen die gleichen Producte, wie bei der Behandlung desselben mit Chlor. Die durch Umkrystallisiren möglichst gut gereinigten Körper wurden der Analyse unterworfen.

Die gelben Nadeln, Monochlorphloron, gaben folgende Zahlen:

0,188 Grm. Substanz gaben 0,173 Chlorsilber = 0,0427 Chlor.

berechnet	gefunden
20,82 pC. Chlor	22,7 pC.

Die gelben Blättchen, Dichlorphloron, ergaben folgende Werthe:

I. 0,2125 Grm. Substanz gaben 0,289 Chlorsilber = 0,07144 Chlor.

II. 0,1995 Grm. Substanz gaben 0,2815 Chlorsilber = 0,06958 Chlor.

0,2205 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,06 Wasser = 0,0066 Wasserstoff, und 0,384 Kohlensäure = 0,1047 Kohlenstoff.

	berechnet		gefunden	
C_8	96	46,82	—	47,4
H_6	6	2,43	—	2,9
Cl_4	71	34,63	33,6	34,76
O_2	32	16,12	—	—
	205	100,00.		

Die Eigenschaften dieser Körper stimmen ganz mit denjenigen überein, welche die durch Einwirkung von Chlorgas auf Phloron erhaltenen Verbindungen besitzen.

Bichlorhydrophloron, $C_8H_8Cl_2O_2$.

Wird in Wasser suspendirtes Dichlorphloron mit schwefliger Säure behandelt, so färben sich die gelben Blättchen Anfangs schmutzig dunkelbraun, später violett, und zuletzt gehen dieselben, nachdem die Einwirkung durch Erwärmen über dem Wasserbade unterstützt wurde, in farblose Krystalle über. Diese werden nun auf ein Filter geworfen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die auf solche Weise erhaltenen Krystalle waren nie ganz farblos, sondern zeigten immer einen Stich in's Braune. Wird jedoch nicht zu heifse Essigsäure als Lösungsmittel angewendet, so kann man fast ganz farblose Krystalle erhalten.

Eine Chlorbestimmung gab folgende Werthe:

0,272 Grm. Substanz gaben 0,382 Chlorsilber = 0,09443 Chlor.

berechnet	gefunden
34,29 pC. Chlor	34,7 pC.

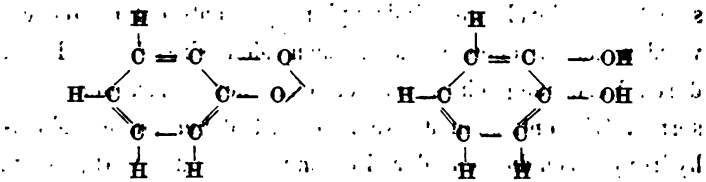
Das Bichlorhydrophloron sublimirt unter theilweiser Zersetzung, indem dunkelbraune Nadeln auftreten, in zarten farblosen Nadeln, welche, auf Platinblech erhitzt, mit grün gesäumter Flamme verbrennen. In Aether wird es sehr leicht gelöst, ebenso von Alkohol und concentrirter Essigsäure. Es ist ziemlich leicht löslich in siedendem

Wasser, wenig in kaltem. In Kalilauge löst es sich Anfangs mit grüner, sodann mit braunrother Farbe. Seine alkoholische Lösung bräunt sich mit Ammoniak; auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein flockiger violetter Niederschlag. In kalter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen wird es jedoch mit tief brauner Farbe gelöst.

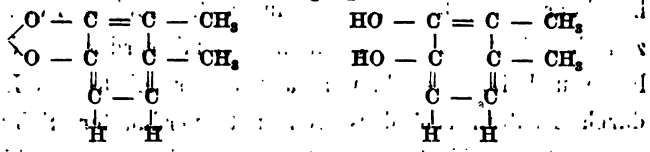
Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt bilden seine Lösungen Silberspiegel, und Eisenchlorid bewirkt sofort einen violetten flockigen Niederschlag von einer wahrscheinlich dem violetten Bichlorhydrochinon analogen Verbindung. Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bilden sich gelbe Krystallblättchen. Eine Bichlorhydrophloronlösung mit essigsaurem Kupferoxyd erwärmt, bewirkt eine reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul.

Werden nun Phloron und die oben beschriebenen Derivate desselben mit dem Chinon und seinen entsprechenden Derivaten verglichen, so läfst sich sofort die Analogie erkennen. Sie verhalten sich sowohl in ihren Eigenschaften, als auch in ihren Zersetzungen so ähnlich, dafs das Phloron als das wahre Homologe des Chinons angesehen werden mufs. Betrachtet man nun das Chinon als Substitutionsproduct des Benzols in der Weise, dafs zwei Atome Wasserstoff so durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind, dafs jedes der letzteren mit einer Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, während sie durch ihre beiden übrigen Valenzen mit einander verbunden sind, so kann man die Constitution des Chinons und Hydrochinons in folgenden graphischen Formeln ausdrücken *) :

*) Graebe, diese Annalen CXLVI, 2.

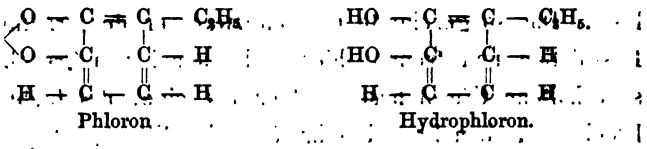


Dem entsprechend könnte man nun das Phloron und Hydrophloron entweder als dimethylirtes oder monoäthylirtes Chinon oder Hydrochinon betrachten. Die graphischen Formeln würden sich dann wie folgt gestalten:



Phloron — Hydrophloron

oder



Phloron — Hydrophloron.

Erwägt man aber nun weiter, dafs sich sowohl bei der Einwirkung von Chlor auf Phloron, als auch bei der Behandlung desselben mit chlorsaurem Kali und Salzsäure kein höher gechlortes Product bildet, als Dichlorphloron, so liegt es nahe, das Phloron als dimethylirtes Chinon anzusehen, indem bei Annahme einer solchen Constitution nur zwei durch Chlor leicht ersetzbare Wasserstoffatome des Benzols übrig bleiben.

II. Ueber einige Derivate des Cresols.

Dieser dem Benzylalkohol isomere, dem Phenol homologe und sehr ähnliche Körper steht zum Toluol in ähnlichem Verhältnifs, wie das Phenol zum Benzol. Wie nämlich letzteres aus Benzol durch Vertretung eines Wasser-

stoffatomes durch die Hydroxylgruppe entstanden gedacht werden kann, eben so kann man sich Cresol aus Toluol durch Vertretung eines Wasserstoffatomes durch den Wasserrest OH entstehen denken. Es ist daher zu den Monohydroxylverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zu rechnen. Es wurde 1854 von Williamson und Fairlie im Steinkohlentheer *) entdeckt, einige Jahre später von Duclos **) näher untersucht und auch im Holztheer aufgefunden. Er behandelte nämlich, um Cresol aus Fichtenholztheer abzuscheiden, das durch fractionirte Destillation zwischen 150 und 220° erhaltene Oel mit verdünnter Natronlauge und fällte es hierauf aus dieser alkalischen Lösung durch Neutralisiren derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Dieses Verfahren setzte er so lange fort, bis das Oel sich vollkommen und klar in verdünnter Natronlauge löste. Das so gereinigte Oel unterwarf er der fractionirten Destillation und trennte hierdurch Phenol von Cresol. Das so erhaltene Cresol beschreibt er als eine, das Licht stark brechende, dem Phenol sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 203° siedet und bei jemaliger Destillation an der Luft eine partielle Zersetzung erleidet.

Die meisten der bis jetzt bekannten Derivate des Cresols wurden von Fairlie und Duclos entdeckt und untersucht. So wurde von letzterem die Mononitrocresylsäure $C_7H_7(NO_2)O$ erhalten, indem er in eine erwärmte wässerige Lösung von Cresol verdünnte Salpetersäure einträufelte. Die erhaltene Säure stellte eine syrupartige, gelbbraune, geruchlose Flüssigkeit von bitterem Geschmack dar, welche mit Alkalien Salze geben soll.

*) Diese Annalen XCII, 319.

**) Daselbst CIX, 135.

Derselbe stellte noch die Dinitrocresylsäure $C_7H_5(NO_2)_2O$ dar. Er erhielt sie, indem er Cresylschwefelsäure mit Salpetersäure behandelte. Sie ist ein gelbes, in Alkohol lösliches, nicht krystallisirbares Öel.

Ein weiteres Derivat des Cresols, die Trinitrocresylsäure $C_7H_5(NO_2)_3O$ wurde zuerst von Fairlie erhalten, während Dualus dieselbe näher untersuchte. Sie wird erhalten, indem man kalte Salpetersäure tropfenweise auf künstlich erkaltetes Cresol einwirken läßt. Sie stellt gelbe Nadeln dar, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Die Lösungen sind gelb und färben Wolle, ähnlich der Pikrinsäure, intensiv gelb. Von ihren Salzen wurde nur das Ammoniak-, Blei- und Kalisalz dargestellt.

Außerdem wurde von Fairlie noch die Sulfocresylsäure durch Vermischen von Cresol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Von den Amidoderivaten ist nur das Amidodinitrocresol bekannt.

Angaben über die Einwirkung von Chlor, Brom, chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Cresol fehlen gänzlich. Eben so sind über das bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cresol entstehende, dem Monochlortoluol isomere oder damit identische Cresylchlorür keine näheren Angaben zu finden. Es erschien daher von Interesse, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Um hierzu eine größere Menge von Cresol zu erhalten, wurde käufliches Steinkohlentheerkreosot der fractionirten Destillation unterworfen und die zwischen 190 und 220° übergehende Partie für sich in einer Vorlage aufgefangen. Das Destillat wurde hierauf in verdünnter Natronlauge gelöst, die sich hierbei abscheidenden Kohlenwasserstoffe möglichst gut entfernt, und dann die Flüssigkeit so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich saure Reaction zeigte.

Durch dieses Ansäuren wurde ein braunes Oel abgeschieden, welches weiterer Reinigung wegen wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde. Dieses Verfahren wurde so lange, bis sich beim Auflösen in Natronlauge gar keine Abscheidung von Kohlenwasserstoffen mehr bemerkbar machte, fortgesetzt. Das so gereinigte Oel wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und so lange im Kohlensäurestrom unter Erwärmen getrocknet, bis sich kein Wasserbeschlag in dem Retortenhalse zeigte. Sodann wurde es in eine völlig trockene warme Retorte umgeleert und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Quecksilbersäule des eingesenkten Thermometers zeigte sich zuerst bei 186°, dem Siedepunkte des Phenols, einige Zeit constant, erhob sich dann bei fortgesetzter Destillation langsam bis 198°, auf welcher Höhe sie sich längere Zeit erhielt, und stieg dann, ohne bei irgend einem Punkte der Scala länger zu verweilen, auf 210°, bei welchem Punkte nun die Destillation unterbrochen wurde. Das zwischen 198 und 210° übergegangene Destillat wurde mehrmals fractionirt und zuletzt in zwei Portionen aufgefangen, die eine bei 203° siedend, die andere bei 198°.

Die bei 203° siedende Partie wurde zuerst der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Zahlen:

I. 0,2075 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,607 Kohlensäure = 0,1655 Kohlenstoff, und 0,149 Wasser = 0,01655 Wasserstoff.

II. 0,395 Grm. Substanz gaben 1,148 Kohlensäure = 0,3131 Kohlenstoff, und 0,277 Wasser = 0,03077 Wasserstoff.

	berechnet		gefunden	
C_7	84	77,77	79,75	79,26
H_8	8	7,40	7,9	7,79
O	16	14,83	—	—
	108	100,00		

Bei dem Vergleichen der berechneten mit den gefundenen Procentzahlen findet man, dafs sich letztere als viel zu hoch ergeben. Es wurde daher die bei 198° übergehende Partie der Elementaranalyse unterworfen.

I. 0,36 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 1,029 Kohlensäure = 0,2806 Kohlenstoff, und 0,242 Wasser = 0,0268 Wasserstoff.

II. 0,372 Grm. Substanz gaben 1,064 Kohlensäure = 0,2901 Kohlenstoff, und 0,2495 Wasser = 0,0277 Wasserstoff.

III. 0,4125 Grm. Substanz gaben 1,178 Kohlensäure = 0,3212 Kohlenstoff, und 0,284 Wasser = 0,0315 Wasserstoff.

Hieraus ergeben sich folgende Procentzahlen, welche für die aus der Formel C_7H_8O berechneten stimmen.

	berechnet		gefunden		
C_7	84	77,77	77,77	77,9	77,8
H_8	8	7,40	7,44	7,44	7,63
O	16	14,83	—	—	—
	108	100,00.			

Dieses bei 198° übergehende Destillat, das sich der Analyse nach als Cresol erwies, stellte eine farblose, stark lichtbrechende, nach Steinkohlentheerkreosot riechende Flüssigkeit dar, deren specifisches Gewicht bei 23° = 1,033 gefunden wurde. Bei wiederholter Destillation an der Luft erleidet es eine partielle Zersetzung, indem immer ein Theil vor 198° übergeht und zuletzt eine braune theerartige Masse als Rückstand bleibt. In Wasser ist Cresol wenig löslich, während es mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist. Mit Natriumamalgam oder Natrium behandelt bildet es unter reichlicher Wasserstoffentwickelung eine sehr zähe, dunkelbraun gefärbte Masse. Seine wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchlorid eine schön blaue Färbung, die allmälig in's Schwärzliche übergeht; seine alkoholische Lösung ruft mit demselben Reagens eine grüne Farbe hervor. Ein Fichtenspahn mit der wässerigen Lösung von Cresol getränkt

und hierauf mit Salzsäure befeuchtet, erscheint nach dem Trocknen blau. Concentrirte Schwefelsäure mit Cresol längere Zeit stehen gelassen bildet Cresolschwefelsäure, indem die syrupdicke Flüssigkeit eine schön rothe Farbe annimmt. Bei der Einwirkung von Chlor auf Cresol bemerkt man eine sehr reichliche Salzsäureentwickelung. Das zuerst farblose Cresol nimmt eine rothe Farbe an, welche bei längerer Einwirkung des Chlors auf dasselbe nach und nach einer gelben Platz macht. Trotzdem, dafs das Einleiten von Chlor mehrere Tage lang, auch unter vorsichtigem Erwärmen, fortgesetzt wurde, konnte kein krystallisirbares Product, der Trichlorphenylsäure ähnlich, erhalten werden. Das erhaltene Product stellte eine sehr dickflüssige hellgelbe Flüssigkeit dar, welche selbst in einer Kältemischung nicht krystallinisch erstarrte, und die, dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, Salzsäuredämpfe ausstiefs. Der Destillation unterworfen erwies sie sich als undestillirbar, indem sie unter ungemein starkem Aufschäumen eine Zersetzung erlitt.

Das Verhalten von Brom gegen kaltes Cresol ist analog dem, welches man unter gleichen Umständen beim Phenol beobachtet *).

Das entstehende Product zeigt aber eine viel geringere Krystallisationsfähigkeit, als das ihm entsprechende Tribromphenol und kann daher auf diesem Wege kaum gereinigt werden. Analysen von diesem Körper ergaben nur wenig annähernde Zahlen.

Cresol, unter ganz schwachem Erwärmen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, entwickelte hierbei viel Salzsäure und nahm alsbald eine röthliche Farbe an, welche aber bei längerer Einwirkung nach und nach verschwand und einer gelben Platz machte. Die Flüssigkeit

*) Körner, diese Annalen CXXXVII, 211.

verdickte sich allmälig und erstarrte zuletzt von gelben Krystallblättchen durchsetzt. Um diese von der sie einschliefsenden harzigen Masse abzuscheiden, wurde das Ganze in heifsem Alkohol gelöst und erkalten gelassen. Die sich hierbei ausscheidenden Krystalle wurden auf ein Filter geworfen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt. Eine Chlorbestimmung von diesen so gereinigten Krystallblättchen zeigte, dafs sie für Trichlorcresol zu halten sind.

0,337 Grm. Substanz gaben 0,692 Chlorsilber = 0,1710 Chlor.

berechnet	gefunden
50,35 pC. Chlor	50,74 pC. Chlor.

Das Trichlorcresol stellt schwefelgelbe, sehr leichte Krystallblättchen dar, welche in kaltem Alkohol und heifser Essigsäure unlöslich sind. In kaltem Chloroform ist ihre Löslichkeit gering, während sie in heifsem Alkohol, kochendem Chloroform und Aether ziemlich löslich sind. Natronlauge und Ammoniak erzeugen in der alkoholischen Lösung von Trichlorcresol eine braune Farbe. Concentrirte Schwefelsäure scheint in der Kälte keine Einwirkung zu haben, bei mäfsiger Erwärmung tritt jedoch Lösung mit braungelber Farbe ein. Salzsäure zeigt auch beim Kochen keine Einwirkung. Schweflige Säure entfärbt die gelbe alkoholische Lösung und Eisenchlorid bräunt sie.

Cresylchlorür, $C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_3\end{cases}$.

Läfst man auf durch Phenol etwas verunreinigtes Cresol über dem Wasserbade Phosphorchlorid einwirken, so findet eine sehr heftige Reaction unter Entweichen von Salzsäure statt. Das Cresol nimmt eine dickflüssige Beschaffenheit an und färbt sich hellgelb. Die Einwirkung von Phosphorchlorid setzt man so lange fort, bis kein Entweichen von

Salzsäure mehr bemerkbar ist. Unterwirft man nun das Oel der Destillation, so geht ein Gemenge von Phenylchlorür, Cresylchlorür und Cresol über, während Phosphorsäure-Cresyläther als Rückstand bleibt. Das Destillat wird mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt, sodann sorgfältigst mit Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und hierauf der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann bei 134° zu sieden und es destillirte eine nach Bittermandelöl riechende farblose Flüssigkeit (Phenylchlorür); sodann stieg das Thermometer fortwährend, bis es endlich den Siedepunkt des Cresols erreichte. Die zwischen 158 und 162°, dem annähernden Siedepunkte des isomeren Monochlortoluols, übergehende Parthie wurde für sich aufgefangen und der Analyse unterworfen:

0,3135 Grm. Substanz gaben 0,363 Chlorsilber = 0,0897 Chlor.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,489 Kohlensäure = 0,1333 Kohlenstoff, und 0,111 Wasser = 0,0123 Wasserstoff.

Daraus erhält man folgende Procentzahlen:

	berechnet		gefunden
C_7	84	66,40	66,31
H_7	7	5,53	6,11
Cl	35,5	28,6	28,6
	126,5.		

Das Cresylchlorür stellt eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit dar, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich ist. Mit Natriumamalgam und Wasser wird es, wenn auch sehr langsam, zersetzt, mit Natrium dagegen rasch. Alkoholische Kalilauge bewirkt selbst beim Kochen keine Zersetzung. Kocht man Cresylchlorür mit concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure in Gegenwart von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht kein Niederschlag von Chlorsilber. Salpetersäure löst es mit gelber, concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe.

Die grosse Indifferenz, welche das Chlorür gegen die Einwirkung von Reagentien zeigt, hat es mit Monochlortoluol gemein. Ferner ist sein beobachteter Siedepunkt, der leider wegen Mangel an Material nicht ganz genau bestimmt werden konnte, fast übereinstimmend mit dem des Monochlortoluols. Diese beiden Thatsachen machen es höchst wahrscheinlich, dafs diese Körper mit einander identisch sind.

Erlangen, December 1868.

III. Ueberführung von Harnstoff in Carbaminsäure;

von *Hans Bunte*.

Obgleich die Bildung des Harnstoffs aus Carbaminsäureäther und Ammoniak längst bekannt und erst kürzlich das Entstehen von Harnstoff direct aus kohlensaurem Ammoniak oder carbaminsaurem Ammoniak nachgewiesen wurde, so war es bis jetzt noch nicht gelungen, dem Harnstoff *eines* seiner beiden Ammoniakreste zu entziehen und ihn zu Carbaminsäure zu reduciren.

Diese Aufgabe durch gelindes Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zu lösen, ähnlich den Diamiden zweibasischer Säuren, bot von vornherein wenig Hoffnung auf Erfolg, da die hierbei zu erwartende Carbaminsäure weder im freien Zustand noch in ihren Metallsalzen bekannt ist.

Nach verschiedenen Vorschlägen liefs endlich die gegenseitige Einwirkung von Alkohol auf salpetersauren Harnstoff ein günstiges Resultat erwarten, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung verlaufen konnte:

$$\underset{\text{salpeters. Harnstoff}}{CON_2H_4.NO_3H} + \underset{\text{Alkohol}}{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}}O = \underset{\text{salpeters. Ammoniak}}{NH_4NO_3} + \underset{\text{Urethan.}}{CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}}$$

Die Producte der Einwirkung wären demnach salpetersaures Ammoniak und Carbaminsäure-Aethyläther oder Urethan.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

Ungefähr 8 Grm. salpetersauren Harnstoffs wurden mit absolutem Alkohol in eine starke Röhre eingeschmolzen und einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das gegenseitige Gewichtsverhältnifs von Alkohol gegen salpetersauren Harnstoff wurde nicht nach den Aequivalenten angewendet, da die berechnete Menge Alkohol nicht hinreichte, das vorhandene Salz anzufeuchten, und ein Ueberschufs von Alkohol unschädlich ist.

Nach dem Oeffnen der Röhre, wobei ein sehr geringer Druck zu bemerken, wurde der fast vollständig festgewordene Inhalt in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt, und die nach öfter wiederholter Operation durch Abdunsten gewonnenen Krystalle, die sich dem Aeufseren nach sogleich als Urethan charecterisirten, der Destillation unterworfen.

Der beobachtete Siedepunkt zeigte sich mit dem des Urethans übereinstimmend, worauf die im Retortenhalse erstarrende schön krystallinische Masse abgepreſst und zur Analyse verwendet wurde.

I. 0,5205 Grm. mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt gaben 0,3742 H_2O, entsprechend 0,0415 H, und 0,7760 CO_2, entsprechend 0,212 C.

	berechnet		gefunden
C_3	36	40,45	40,08
H_7	7	7,86	7,99
N	14	15,73	—
O_2	32	35,96	—
	89	100,00	

Die gefundenen Procentzahlen schliefsen sich genügend den berechneten an, um keinen Zweifel zu lassen, dafs das Resultat des Versuchs die Voraussetzung bestätigte.

Versuchen wir die im Obigen ausgeführte Reaction aus der Constitution des Harnstoffs zu interpretiren, so bieten sich uns zwei Wege dar, je nachdem wir uns der einen oder anderen Ansicht über dessen Constitution anschliefsen.

Vom Standpunkt der gewöhnlichen typischen Auffassung, die den Harnstoff mit dem Carbamid identificirt, erklärt sich der Vorgang als doppelter Austausch leicht nach folgender Gleichung:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\}O = CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3.$$

Nehmen wir dagegen die früher von Kolbe gebrauchte, durch Heintz vertretene Formel des Harnstoffs $\begin{matrix}(COH_2)N\\H_2\end{matrix}\}N_2$ so würde, wollen wir keine metamere Umsetzung statuiren, die Formel der Carbaminsäure $\begin{matrix}(COH_2)N\\H\end{matrix}\}O$ sein, die zu sehr der Bildung aus Chlorkohlensäure- und Kohlensäure-Aethern widerspricht, um als wahrer Ausdruck ihrer Constitution gelten zu können.

Fassen wir jedoch die künstliche Bildung des Harnstoffs aus Cyansäure-Ammonium in Beziehung auf die erst kürzlich von Kolbe gelegentlich des Hofmann'schen Cyanphenyls gemachten Bemerkungen in's Auge (Zeitschrift für Chemie 1868, S. 30), so drückt sich dieselbe durch folgende Formeln aus:

$\overset{II}{C}\}\overset{III}{N}$	$\overset{IV}{CO}\}N$	$CO\}N$
K	K	H_4N
Cyankalium	Cyansäure-Kalium	Cyansäure-Ammonium

metamere Umsetzung in $CO\begin{matrix}\\NH_2\end{matrix}\}NH_2$ identisch mit $\begin{matrix}(COH_2)N\\H_2\end{matrix}\}N$.

Man kann nicht verkennen, dafs im Cyansäure-Ammonium nach dieser Anschauung der eine Stickstoff das Bindeglied zwischen CO und NH_4 ist.

Bei der Atomlagerung zu Harnstoff hat das N der Cyansäure ein gröfseres Bestreben, seine Atomigkeit von III

auf V zu erhöhen, als das Ammonium-N; in Folge dessen zieht es H_2 an sich und verwandelt das wenig stabile NH_4 in NH_2.

Kolbe nimmt bekanntlich das Radical der Carbaminsäure im Harnstoff präexistirend an, und obige Reaction kann deshalb seine Ansicht stützen; da er jedoch weder die von Claus gegebene Interpretation acceptirt, noch sich für die Carbamidformel des Harnstoffs entscheidet, so ist mir vorläufig seine Ansicht über die Constitution des Harnstoffs unklar.

Die beiden jetzt herrschenden Ansichten über die Constitution des Harnstoffs, ob derselbe mit Carbamid identisch sei oder nicht, sind so wesentlich verschieden, dafs man zu einer definitiven Entscheidung durch das Experiment gar sehr wohl gelangen kann.

Läfst sich nämlich die oben beschriebene Ueberführung von Harnstoff zu Carbaminsäure mit gleicher Leichtigkeit bei den *substituirten* Harnstoffen ausführen, so wäre diefs ein sicheres Kriterium für die Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Elemente.

Die beiden für die Constitution des Harnstoffs aufgestellten Formeln

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}(COH_2)N\\H_2\end{matrix}\Big\}N$$

unterscheiden sich wesentlich dadurch, dafs in der Carbamid-(ersteren) Formel die N-Atome und in Folge dessen die mit ihnen verbundenen Wasserstoffatome gleichwerthig sind, während nach der anderen Ansicht die beiden Wasserstoffatome des Carbaminsäurerestes wesentlich verschieden sind von denen des Ammoniakrestes.

Ist nämlich die Constitution des Harnstoffs durch die Carbamidformel ausgedrückt, so erschöpft sich die Zahl der möglichen Isomerieen mit den durch Volhard entdeckten

Wenn dagegen $\left(\begin{matrix}(COH_2)N\\H_2\end{matrix}\right)N$ die wahre Constitution des Harnstoffs symbolisirt, so sieht man leicht, dafs noch eine grofse Anzahl weiterer isomerer Verbindungen denkbar ist, die jedoch nicht mehr durch die Volhard'sche Reaction nachgewiesen werden können. Das vollständige Zerfallen des Harnstoffkerns beim Schmelzen mit KHO in CO_2 und die entsprechenden Ammoniake macht die Erkennung dieser feineren Isomerieen unmöglich.

Wird jedoch die oben beim primären Harnstoff gezeigte Reaction auf die zusammengesetzten Harnstoffe übertragen, so erlaubt sie über die Existenz oder Nichtexistenz dieser Isomerieen in der Reihe der zusammengesetzten Harnstoffe in bestimmter Weise zu entscheiden.

Um ein einfaches Beispiel zu wählen ist nach der typischen Auffassung nur *ein* Monäthylharnstoff denkbar; der Harnstoff aus Cyansäureäther mit Ammoniak wäre identisch mit dem durch wechselseitigen Austausch von Cyansäure-Kalium mit Schwefelsäure-Aethylamin erhaltenen:

$$CO\begin{matrix}NH(C_2H_5)\\NH_2\end{matrix} \quad = \quad CO\begin{matrix}NH_2\\NH(C_2H_5)\end{matrix}$$

Die andere Ansicht läfst dagegen leicht zwei isomere voraussehen (siehe Kolbe, Zeitschrift f. Chemie, a. a. O.):

I. $\left(\begin{matrix}(COH_2)N\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right)N$ und II. $\left(\begin{matrix}(CO.C_2H_5.H)N\\H_2\end{matrix}\right)N$.

Beide Isomere sind durch Spaltung mit KHO nicht mehr zu unterscheiden; bei theilweiser Reduction zu Carbaminsäure liefert jedoch der erstere Carbaminsäure und Aethylamin, während der letztere Aethylcarbaminsäure neben Ammoniak liefert.

Mit der Ausführung dieser Versuche bin ich zur Zeit beschäftigt und hoffe über das Resultat derselben demnächst Mittheilung machen zu können.

Erlangen, Februar 1869.

Ueber condensirte Harnstoffe;

von *Hugo Schiff.*

Unterwirft man den Harnstoff der Einwirkung der Aldehyde, so wird der Sauerstoff der in letzteren anzunehmenden CHO-Gruppe auf Kosten eines Theils des Wasserstoffs des Harnstoffs als Wasser eliminirt. In den meisten Fällen werden hierbei die von einem Sauerstoffatom geforderten zwei Wasserstoffatome zweien verschiedenen Harnstoffmoleculen entnommen, und die in dieser Weise entstehenden Verbindungen enthalten also mehrere Molecule Harnstoff, welche durch eine entsprechende Anzahl zweiwerthiger Aldehydderivate zusammengelöthet sind. Ich bezeichne diese neue Reihe von Verbindungen als „*condensirte Harnstoffe*"; sie entsprechen der allgemeinen Formel :

$$x\,CH^4N^2O + (x-1)\,C^nH^mO - (x-1)\,H^2O,$$

und sie bilden sich sowohl bei directer Einwirkung der Aldehyde auf Harnstoff als auch bei Anwendung von Harnstofflösungen. Im letzteren Falle werden meist zwei Molecule Harnstoff vereinigt, und es entsteht ein aldehydisches *Diureïd*, während man mittelst gepulverten Harnstoffs meist ein *Triureïd* erhält. *Tetrureïde* und *Hexureïde* treten auf, wenn man die Diureïde und Triureïde in der Wärme mit überschüssigem Aldehyd behandelt, und in diesem Falle ist es auch möglich, zwei verschiedenartige Aldehydresidua in die Tetrureïde und Hexureïde einzuführen.

Oenanthureïde.

Oenanthodiureïd. — Vermischt man eine mäfsig concentrirte alkoholische Harnstofflösung mit Oenanthol, so erhält man oft sogleich, meist aber erst nach einiger Zeit, eine aus kleinen weifsen Nadeln bestehende Krystallisation. Dieselbe

Verbindung entsteht auch mittelst wässeriger Harnstofflösung, aber weniger leicht, wohl wegen der geringen Löslichkeit des Oenanthols; dagegen ist die mit wässeriger Lösung bereitete Verbindung gewöhnlich deutlicher krystallisirt. Dafs beim Schütteln von Oenanthol mit den betreffenden Lösungen sogleich Einwirkung erfolgt, bemerkt man leicht an einer übrigens nicht bedeutenden Temperaturerhöhung. Das mit Wasser gewaschene Rohproduct wird zwischen Löschpapier ausgepreſst, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet und schliefslich zur Entfernung einer Spur von Oenanthol und Oenanthylsäure mehrmals mit Aether ausgewaschen. Die Analysen von vier verschiedenen Präparaten entsprachen sehr gut der Formel:

$$C^9H^{20}N^4O^2 = 2CH^4N^2O + C^7H^{14}O - H^2O.$$

Die entwickelte Formel:

$$CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}C^7H^{14}$$
$$CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$$

kann als Ausdruck der relativen Constitution des Oenanthodiureïds betrachtet werden.

Das Oenanthodiureïd krystallisirt bei seiner Abscheidung, wie bereits angegeben, in kleinen weifsen Nadeln, deren Form nicht bestimmt werden konnte. Bei Anwendung concentrirterer Harnstofflösung gesteht meist das Ganze zu einer ziemlich festen etwas opalisirenden Masse, welche die gröfste Aehnlichkeit mit geronnenem Eiweifs hat. Diese Masse giebt dann beim Austrocknen ein glanzloses weifses Pulver. Das Diureïd ist in Wasser und in Aether kaum löslich; Alkohol löst von der frisch bereiteten und noch feuchten Verbindung eine kleine Menge auf; das Diureïd wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt; nach dem Austrocknen wirkt aber auch Alkohol nur sehr wenig lösend. Durch längeres Kochen mit Wasser zerfällt die Verbindung in Harnstoff und Oenanthol,

leichter beim Kochen mit verdünnten Säuren: Weder Oxalsäure noch Salpetersäure bilden Additionsproducte. Die mittelst warmer nicht zu concentrirter Salpetersäure entstehenden glänzenden Blättchen sind gewöhnliches Harnstoffnitrat. Auch die Eigenschaft des Harnstoffs, sich mit Metalloxyden zu verbinden, ist in den condensirten Harnstoffen nicht mehr vorhanden. Eben so wenig gehen sie in salzsaurer alkoholischer Lösung Verbindungen mit Platinchlorid oder Goldchlorid.

Das Oenanthodiureid schmilzt bei 166° zu einem gelben Oel, welches beim Erkalten zu einer gelben glasartigen Masse erstarrt. Aus dieser Masse konnte die krystallinische Verbindung auch beim Behandeln mit Alkohol und mit Aether nicht wieder erhalten werden. Es findet nämlich schon beim Schmelzen anfangende Zersetzung statt und bei 175° ist die Ammoniakentwickelung bereits sehr merklich. Bei steigender Temperatur entwickelt sich eine reichliche Menge von Ammoniak; die ölige Masse wird dickflüssiger und scheidet zuletzt eine krystallinische Masse ab, sobald die Ammoniakentwickelung beendigt ist. Durch Behandeln mit Aether wird die ölige Flüssigkeit von den Krystallen getrennt. Letztere sind in Aether nicht löslich; das chemische Verhalten und die Analyse liessen diese Krystalle als *Cyanursäure* erkennen. Der gelbe ölige Rückstand der ätherischen Lösung stellt ein Gemenge von *Hydrönanthamid* und *Oenanthoxaldin* dar. Letzteres hat sich wohl in einer secundären Reaction durch Einwirkung von Wasser auf Ersteres gebildet, eine Bildungsweise, welche ich bereits früher (diese Annalen Suppl. VI, 25) beschrieben habe. Die primäre Zersetzung des Oenanthodiureids bei höherer Temperatur ist demnach die folgende:

$$3\,C^{18}H^{36}N^4O^4 = 4\,C^6H^3N^3O^3 + 4\,NH^3 + N^2(C^7H^{14})^2$$

Diönanthotriureïd. — Giefst man etwas Oenanthol auf Harnstoffkrystalle, so verlieren letztere alsbald ihren Glanz, werden allmälig völlig opak und schwellen zu weifsen Klümpchen an. Das Oenanthol wird vollständig aufgesogen, und war es nicht im Ueberschufs vorhanden, so zeigt sich die Masse nur sehr schwach durchfeuchtet. Man gelangt schneller zum Ziel, wenn man den Harnstoff mit kleinen Mengen Oenanthols zerreibt, so lange letzteres noch aufgenommen wird. Die Temperatur erhöht sich etwas und die Wasserabscheidung ist deutlich wahrnehmbar.

Das Endproduct ist eine teigige Substanz, welche man durch Aether von überschüssigem Oenanthol, durch Wasser von überschüssigem Harnstoff befreit und über Schwefelsäure im Vacuo trocknet. Die so bereitete Verbindung ist:

Diönanthotriureïd $CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}C^7H^{14}$ $CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^{14}$ $CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$

$$C^{17}H^{36}N^6O^3 = 3CH^4N^2O + 2C^7H^{14}O - 2H^2O.$$

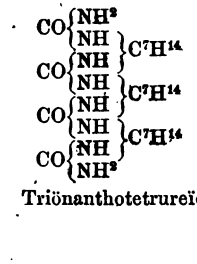
Das Triureïd ist ein schneeweifses leichtes Krystallpulver, zwischen den Fingern knirschend und im Aeufseren ganz dem Stärkmehl ähnlich. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es dem Oenanthodiureïd. Es schmilzt bei 162° zu einem gelben, amorph erstarrenden Oel, welches bei der Temperatur des Schmelzpunktes bereits anfängt sich zu zersetzen und bei allmälig steigender Temperatur in Cyansäure-Ammoniak und Hydrönanthamïd zerfällt:

$$3C^{17}H^{36}N^6O^3 = 3C^8H^5N^3O^3 + 5NH^3 + 2C^{27}H^{45}N^3.$$

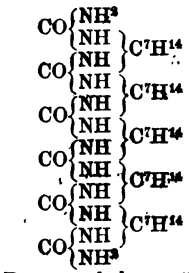
Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren erfolgt Rückbildung der Componenten.

Oenanthopolyureïde. — Behandelt man die im Vorhergehenden beschriebenen zwei Oenanthureïde auf dem Wasserbade aufs Neue mit kleinen Mengen Oenanthols, so findet

Wasserbildung statt und die Ureïde verwandeln sich in zähe hornige Massen. Man sucht dieselben nach dem Erkalten möglichst zu pulvern und zieht sie mit Aether aus. Man erhält in dieser Weise Harnstoffcondensationen, welche zwei Molecule Diureïd oder Triureïd enthalten, beide zusammengehalten durch ein weiteres Oenantholresiduum. Die Formeln dieser Verbindungen sind:



Triönanthotetrureïd



Pentönanthohexureïd

$C^{25}H^{52}N^8O^4 = 4\,CH^4N^2O + 3\,C^7H^{14}O - 3\,H^2O.$

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	56,9	57,4
Wasserstoff	9,9	10,0.

$C^{41}H^{84}N^{12}O^6 = 6\,CH^4N^2O + 5\,C^7H^{14}O - 5\,H^2O.$

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	58,6	58,9
Wasserstoff	10,0	10,3.

Das *Tetrureïd* ist ein gelbes Pulver, welches keine Krystallisation erkennen läfst; es schmilzt bei etwa 155°. — Das *Hexureïd* bildet eine hornige Masse, welche bei höherer Temperatur erweicht und bei 150° geschmolzen erscheint. — In Wasser sind beide Ureïde unlöslich und werden von demselben nur allmälig benetzt. Bei längerer Berührung mit Wasser schwellen sie auf und bieten etwa das Aussehen von Eiweifsgerinnseln dar. In Alkohol und in Aether sind sie etwas löslich.

Zieht man das Rohproduct der Darstellung des Hexureïds mit alkoholhaltigem Aether aus und verdunstet diesen, so bleibt ein amorpher Rückstand. Aceton entzieht demselben

etwas Oenanthol und läfst eine gelatinöse Masse, welche sich in Alkohol löst. Die Lösung erstarrt bei einer gewissen Concentration zu einer leimähnlichen Substanz, welche zu einem von der Schale abspringenden Firnifs eintrocknet. Diese Substanz liefert beim Kochen mit Wasser wieder Oenanthol und Harnstoff und ihre Zusammensetzung entspricht einer Condensation von *zwölf* Harnstoffmoleculen vermittelst der Rückstände von *elf* Oenantholmoleculen :

$$C^{89}H^{180}N^{24}O^{12} = 12\,CH^4N^2O + 11\,C^7H^{14}O - 11\,H^2O.$$

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	60,1	60,5
Wasserstoff	10,1	10,9.

Die über dem Hexureïd stehenden höheren Condensationen sind sich indessen in ihrer Zusammensetzung so sehr ähnlich und die Reinigung so schwierig, dafs die Formel kaum mit Gewifsheit festzustellen sein dürfte. Bezüglich ihres Stickstoffgehalts sind diese Substanzen jedenfalls beachtenswerth, da man bis jetzt noch keine Verbindungen künstlich dargestellt hat, *welche eine so grofse Anzahl von Stickstoffatomen in sich vereinigten.*

Ammoniumsulfocyanat zeigt in seinem Verhalten zu Aldehyden durchaus keine Analogie mit dem Harnstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken die Aldehyde weder auf die concentrirte Lösung, noch auf das krystallisirte Salz. Mit Oenanthol auf 150 bis 160° erhitzt giebt das Sulfocyanat, unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der so sehr hygroscopischen Verbindung, Kohlensäure, Ammoniak und als Hauptproduct Diseptenoxysulfür :

$$CH^4N^2S + 2\,C^7H^{14}O + H^2O = 2\,NH^3 + CO^2 + C^{14}H^{26}OS.$$

In secundärer Reaction bilden sich gleichzeitig Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Oenanthol.

Das Diseptenoxysulfür verhält sich gegen Harnstoff nicht mehr wie die Aldehyde. Beide Substanzen zeigen sich vollkommen indifferent gegen einander.

Benzureïde.

Die Benzureïde zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Oenanthureïde. Versetzt man eine alkoholische Harnstofflösung mit Bittermandelöl, so erstarrt das Ganze nach einiger Zeit zu einer transparenten Masse, welche im Aeufseren dem geronnenen Eiweifs gleicht. Nimmt man eine etwas verdünnte Harnstofflösung, so bildet sich die Verbindung langsamer, und in diesem Falle ist mit Leichtigkeit zu erkennen, dafs sie aus sehr kleinen verfilzten Nadeln besteht. Nach der Behandlung mit Wasser und mit Aether getrocknet, stellt diese Verbindung das

Benzodiureïd $CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}C^7H^6 = C^9H^{12}N^4O^2$
$CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$

dar. Weifses, in Wasser und Aether unlösliches, in Weingeist lösliches Krystallpulver, bei etwa 195° schmelzend und oberhalb dieser Temperatur sich in Cyanursäure, Ammoniak und Hydrobenzamid zersetzend. Man kann das Diureïd auch durch Einwirkung des Bittermandelöls auf eine nicht zu concentrirte wässerige Harnstofflösung in der Kälte erhalten.

Wendet man eine concentrirtere wässerige oder weingeistige Lösung an und erhitzt dieselbe mit Bittermandelöl, oder erwärmt man direct Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff, so erhält man nach der Extraction mit Aether und Wasser eine dichte krystallinische Masse, in welcher keine besonderen Formen zu erkennen sind. Sie stellt ein weifses leichtes Pulver dar, und zeigt sich bei der Analyse als :

Dibenzotriureïd $CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}C^7H^6$
$CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^6 = C^{17}H^{20}N^6O^3.$
$CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$

Das Triureïd verhält sich völlig wie das Diureïd. Dampft man die bei der Darstellung des Diureïds von letzterem abgepreſste alkoholische Mutterlauge in der Wärme ab, so erhält man ebenfalls Triureïd.

Erwärmt man Benzodiureïd mit Benzaldehyd, so erfolgt aufs Neue Wasserausscheidung, und es werden zwei Molecule Diureïd durch den Rückstand eines dritten Benzaldehydmoleculs an einander gereiht. Nach der Reinigung erhält man ein weiſses Pulver, welches keine Krystallisation erkennen läſst. Die Analyse ergiebt Zahlen, welche mit der Formel des

Tribenzotetrureïds $CO\{NH^2\}\{NH\}C^7H^6$ $CO\{NH\}\{NH\}C^7H^6$ $CO\{NH\}\{NH\}C^7H^6$ $CO\{NH\}\{NH^2\}$ = $C^{25}H^{22}N^8O^4$

gut übereinstimmt. Die Verbindung schmilzt gegen 240° und zersetzt sich analog dem vorhergehend beschriebenen Benzureïde. Sämmtliche Benzureïde werden durch fortgesetztes Kochen mit Wasser allmälig in Harnstoff und Benzaldehyd zersetzt.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Benzotetrureïds ist bereits im Jahre 1850 (Compt. rend. XXX, 405) von Laurent und Gerhardt beschrieben worden. In diesen Annalen CXL, 114, wo ich über einige Vorversuche bezüglich der Einwirkung der Aldehyde auf Harnstoff berichtete, habe ich bereits angegeben, daſs die von den französischen Chemikern analysirte Verbindung nicht als ein chemisches Individuum zu betrachten ist. Meine Ansicht, daſs es Benzylenharnstoff gewesen sei, hat sich nicht bestätigt. Bezüglich dieser Verbindung und der als Dibenzylenharnstoff beschriebenen, habe ich in einer anderen Mittheilung in diesen Annalen (CXLVIII, 331) darauf aufmerksam gemacht, daſs die analysirte Verbindung ein Mischproduct war.

Verfährt man nach den Angaben von Laurent und Gerhardt, so erhält man zunächst rohes Benzodiureïd, welches sich indessen beim Auskochen mit Wasser mehr und mehr zersetzt. Es wird hauptsächlich Harnstoff ausgezogen und dem rückständigen Diureïd bleiben Derivate des Benzaldehyds beigemengt, so dafs das Product einem benzylenreicheren Harnstoff zu entsprechen scheint. In der That habe ich bei der Analyse verschiedener nach den Angaben von Laurent und Gerhardt dargestellter Präparate sehr verschiedene Resultate erhalten.

Auch auf Dibenzotriureïd wirkt Benzaldehyd unter Ausscheidung von Wasser ein. Man erhält eine gallertige Masse, welcher Bittermandelöl hartnäckig anhängt, so dafs die Analyse keine Zahlen ergab, welche der Formel eines Hexureïds gut entsprochen hätten.

Nitrobenzodiureïd bildet sich sehr leicht bei Einwirkung von Nitrobenzaldehyd auf eine weingeistige Harnstofflösung. Es scheiden sich warzig vereinigte kleine weifse Nadeln ab, welche der Formel des wasserhaltigen

Nitrobenzodiureïds $CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}\Big\}C^7H^5.NO^2 + H^2O$
$CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$

entsprechen. Das Molecul Wasser entweicht vollständig bei 120°. Bei weiterem Erhitzen tritt erst oberhalb 150° schwache Färbung ein. Gegen 200° erfolgt Schmelzung und anfangende Zersetzung. Die Verbindung verhält sich sonst wie die übrigen Benzureïde.

Schmilzt man Harnstoff und Nitrobenzaldehyd zusammen, so bleibt nach dem Ausziehen mit Aether und mit Wasser ein undeutlich krystallinisches weifses Pulver, welches ohne Zweifel das entsprechende Triureïd darstellt. Diese Verbindung wurde nicht analysirt.

Oenantho-Benzureïde.

Wir haben oben gesehen, dafs zwei Molecule Oenanthodiureïd und Dionanthotriureïd durch ein weiteres Molecul Oenanthol zu den entsprechenden höheren Harnstoffcondensationen vereinigt werden können. Diese Vereinigung der Oenanthureïde kann auch mittelst anderer Aldehyde bewirkt werden, und in diesem Falle erhält man Tetrureïde und Hexureïde, welche zwei verschiedene Aldehydresidua enthalten. Als Muster derartiger Verbindungen mögen die Producte der Einwirkung des Bittermandelöls auf die Oenanthureïde dienen.

Benzaldehyd mit Oenanthodiureïd erwärmt, wirkt direct auf letzteres unter Wasserabscheidung ein; das Product der Reaction ist indessen sehr schwer von den letzten Spuren überschüssigen Benzaldehyds zu befreien, und es wurde daher zur Reindarstellung ein anderer Weg eingeschlagen. Eine concentrirte Lösung von Diureïd in absolutem Weingeist, welche auch nach mehrtägigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln nichts mehr abgesetzt hatte, wurde mit Benzaldehyd versetzt und damit einige Zeit erwärmt. Die Lösung nach dem Erkalten der Ruhe überlassen, blieb in den ersten 24 Stunden unverändert. Allmälig schieden sich dann weifse Flocken ab, welche rasch zunahmen und nach Kurzem die ganze Flüssigkeit gelatinös erscheinen liefsen. Es wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuo getrocknet. Die so dargestellte Verbindung bildet ein weifses glänzendes, kaum krystallinisches Pulver und erweist sich bei der Analyse als reines

Benzo-Dionanthotetrureïd

$$CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}C^7H^{14}\quad CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^6\quad CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^{14}\quad CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$$

$$C^{25}H^{44}N^8O^4 = 4\,CH^4N^2O + 2\,C^7H^{14}O + C^7H^6O - 3\,H^2O.$$

Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Weingeist, und löst sich in geringer Menge auch in Aether; sie verhält sich übrigens vollständig wie die übrigen Polyureïde. Die weingeistige Lösung giebt beim Verdunsten eine glasige Masse.

Die weingeistige Mutterlauge von der Darstellung dieser Verbindung wurde stark concentrirt. Die sich abscheidende weifse Verbindung mit Aether-Weingeist gewaschen, erwies sich bei der Analyse ebenfalls als Benzo-Diönanthotetrureïd. Die Umwandlung des Oenanthodiureïds kann also als eine vollständige betrachtet werden.

Das Diönanthotriureïd kann ebenfalls in concentrirter weingeistiger Lösung durch Benzaldehyd umgewandelt werden; es ist diese Methode jedoch zur Darstellung des betreffenden Hexureïds nicht geeignet. Letzteres scheidet sich als gallertige Masse ab, welche durch Filtration nicht getrennt und in dieser Form nicht ausgewaschen werden kann. Man mufs deshalb direct das Triureïd mit einem kleinen Ueberschufs von Benzaldehyd erwärmen. Es entsteht dabei eine gummöse Masse, welche sich in Aether mehr löst als die vorhergehend beschriebene Verbindung; sie kann also in frisch bereitetem Zustand nicht lange mit Aether ausgewaschen werden. Uebrigens führt auch längeres Waschen mit Aether nicht zum Ziel, da dieser nicht in die Masse eindringt. Man setzt deshalb das gummöse Rohproduct einem warmen Luftstrome aus, indem man zugleich die Masse öfters durchknetet. Das überschüssige Bittermandelöl verwandelt sich in Benzoësäure und das Ganze wird zuletzt so consistent, dafs es sich gröblich pulvern und mit Aether ausziehen läfst. Hatte man zuerst bei etwa 120° getrocknet, so ist auch die Löslichkeit in Aether eine geringe. Immerhin hängt der so dargestellten Verbindung noch etwas Bitter-

mandelöl (oder ein Derivat desselben) an, so dafs die Analyse keine gut stimmenden Zahlen ergiebt.

Ein Präparat z. B., welches zuerst

60,6 pC. C und 8,2 pC. H

ergeben hatte, wurde nochmals gepülvert und mit Aether behandelt. Es enthielt dann

60 pC. C und 9,2 pC. H,

während nach einer dritten Aetherextraction

59,7 pC. C und 9,6 pC. H

erhalten wurden. Die Formel des

Benzotetrönanthohexureïds

$$CO\begin{cases}NH^2\\NH\end{cases}C^7H^{14}\quad CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^{14}\quad CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^6\quad CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^{14}\quad CO\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C^7H^{14}\quad CO\begin{cases}NH\\NH^2\end{cases}$$

$$C^{41}H^{76}N^{12}O^6 = 6\,CH^2N^2O + 4\,C^7H^{14}O + C^7H^8O - 5\,H^2O$$

verlangt 59,1 pC. C und 10,1 pC. H.

Das Hexureïd gleicht nach völligem Austrocknen dem getrockneten Fibrin, und es quillt auch wie dieses in Wasser an, wenn es längere Zeit mit demselben in Berührung bleibt. Beim Kochen damit zerfällt es nur sehr allmälig in seine Componenten. Beim Erhitzen erweicht es, so dafs ein eigentlicher Schmelzpunkt nicht wohl zu bestimmen ist.

Die Polyureïde mit verschiedenen Aldehydrückständen sind unzweifelhaft ihrer Zusammensetzung nach sehr merkwürdige Verbindungen, und es werden dieselben gewifs auch mannigfache interessante Fälle von Isomerie bieten können. So fragt es sich z. B., ob das Benzodinanthotetrureïd identisch oder nur isomer ist mit der Verbindung, welche man erhalten wird, wenn man gleiche Molecule Benzo- und Oenanthodiureïd mittelst eines Oenantholrückstands zusammenlöthet.

Abgesehen von der Schwierigkeit, welche die Reindarstellung der höheren Harnstoffcondensationen darbietet, zeigen diese letzteren auch so wenig ausgesprochene physikalische Eigenschaften, dafs Versuche in dieser Richtung leider nur sehr wenig Aussicht auf Erfolg haben.

Nitrobenzodiureïd bildet unter der Einwirkung des Oenanthols keine höhere Harnstoffcondensation.

Anisureïde.

Eine concentrirte wässerige Harnstofflösung wird nur sehr langsam durch Anisaldehyd verändert, namentlich dann, wenn die Lösung durch die Gegenwart von etwas Ammoniumcarbonat schwach alkalisch ist. Es ist deshalb am Besten, sogleich einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen. Das Anisaldehyd löst sich zum Theil in der Harnstofflösung, sonst aber tritt in den ersten Tagen keine Veränderung ein. Nach und nach nimmt die Lösung Syrupconsistenz an, es bilden sich einzelne Krystalle und nach 8 bis 10 Tagen gesteht das Ganze zu einer gelblichen blätterigen Krystallmasse. Diese Krystalle mit Wasser und Aether gewaschen sind

Anisodiureïd $\left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}C^8H^8O$. — Die Verbindung zersetzt sich bereits bei längerem Auswaschen mit Wasser, welches Harnstoff aufnimmt. Bei Gegenwart von Alkalien erfolgt die Zersetzung rasch.

Erhitzt man Harnstoff mit Anisaldehyd bis zum Schmelzen des ersteren, so bilden sich zwei beim Erkalten erstarrende Schichten. Hatte man die Operation in einem nicht zu weiten Reagensrohr vorgenommen, welches man dann von der Masse ablöst, so kann man beide Schichten mit Leichtigkeit mittelst eines Seidefadens trennen. Die obere, Aldehyd enthaltende Schicht, auf welche Wasser nicht einwirkt, mufs man mit Aether ausziehen, trocknen und dann zugleich mit der unteren

wässerigen Schicht, auf welche der Aether ohne Wirkung sein würde, mit Wasser ausziehen, dem man wenige Tropfen Essigsäure zugesetzt hatte. Man gelangt in dieser Weise zu einer kaum gefärbten Krystallmasse, deren Analyse der Formel des

Dianisotriureïds $\begin{matrix} CO\ N^2H^3 \\ CO\ .\ N^2H^3 \\ CO\ .\ N^2H^3 \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} \\ C^6H^3O \\ C^6H^3O \end{matrix}$

sehr wohl entspricht. Das Triureïd ist nicht leicht zersetzbar, wie das Diureïd. Im Uebrigen verhalten sich die Anisureïde wie die Benzureïde.

Salicylureïde.

Das mittelst der wässerigen Harnstofflösung dargestellte *Salicyldiureïd* entspricht der Formel

$$\begin{matrix} CO\ .\ N^2H^3 \\ CO\ .\ N^2H^3 \end{matrix}\Big\}HC\ .\ C^6H^4\ .\ OH + H^2O.$$

Trocknet man die in kugeligen Aggregaten kleiner weifser Nadeln krystallisirte Verbindung im Vacuo über Schwefelsäure, so entweicht das Molecul Wasser und es bleibt die wasserfreie Verbindung als feines weifses Pulver. Das krystallisirte Diureïd ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Kochen mit Wasser oder mit Alkohol zersetzt es in seine Componenten.

Das Hydroxyl des Salicylaldehyds behält in den Ureïden seine Phenolfunction bei und der betreffende Wasserstoff kann durch einzelne Metalle vertreten werden. Die Alkalimetalle eignen sich hierzu nicht. Concentrirtere Kalilauge bewirkt Zersetzung in Harnstoff und Kaliumsalicylür. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Natriumsalicylür giebt mit Harnstoff eine dicke ölige Mischung, welche auch nach einer Woche nichts Krystallisirtes absetzt. Aus einer Lösung von Kupferacetat fällt diese Mischung Kupfersalicylür. Der Harnstoff scheint also auf Natriumsalicylür ohne Einwirkung zu sein.

Versetzt man eine bei höchstens 40 bis 50° bereitete Lösung von Salicyldiureïd mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat, so erhält man einen grünen krystallinischen Niederschlag einer Verbindung, welche sich mit Salpetersäure in Kupfernitrat, Salicylaldehyd und Harnstoffnitrat zersetzt. Der Niederschlag ist

Kupfersalicyldiureïd $\left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}HC.C^6H^4.O\Big\}$
$\left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}HC.C^6H^4.O\Big\}$ Cu,

eine Vereinigung zweier Molecule Diureïd durch zweiwerthiges Kupfer. Durch theilweise Zersetzung des Salicylureïds ist dem Niederschlag etwas Kupfersalicylür beigemischt, eine Beimengung, welche sich steigert, sobald man die Lösung des Salicylureïds bei höherer Temperatur bereitet. Wegen besagter Beimengung wird auch namentlich der Kupfergehalt etwas zu hoch gefunden (13,1 statt 12,7 pC.).

Säuren zersetzen das Kupferderivat; es können also saure Lösungen, oder Lösungen, in welchen bei etwaiger Bildung der Verbindung Säuren frei würden, zur Darstellung keine Anwendung finden. Um eine sehr concentrirte möglichst neutrale Kupferlösung zu erhalten, löste ich Kupfertartrat im möglichst geringsten Ueberschufs von Kali. Das feingepulverte Diureïd verwandelt sich in dieser Lösung allerdings nach einiger Zeit vollständig in Krystalle; diese erwiesen sich jedoch als Kupfersalicylür.

Eine weingeistige Lösung von Jodäthyl zersetzt das Kupferderivat unter Bildung von Jodkupfer und eines äthylisirten Salicylureïds, auf welches ich weiter unten zurückkomme.

Das *Disalicyltriureïd* $\left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}HC.C^6H^4.OH$
$\left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}HC.C^6H^4.OH$ bildet sich

bei der Einwirkung des Salicylaldehyds auf Harnstoff beim Schmelzpunkt des letzteren. Zugleich entsteht durch Zer-

setzung eines kleinen Theils des Harnstoffs etwas Hydrosalicylamid; dieses bleibt aber zum gröfsten Theil ungelöst, wenn man die geschmolzene Rohmasse mit heifsem Alkohol behandelt. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt eine glasige Masse, welche sich an der Luft sehr allmälig in concentrische Gruppen kleiner gelber Nadeln umwandelt. Diese Verbindung verhält sich wie die vorhergehend beschriebene, ist indessen nicht so leicht der Zersetzung unterworfen.

Die alkoholische Lösung fällt die Acetate einiger Schwermetalle. Die Acetate von Blei, Quecksilber und Silber geben weifse oder gelbliche Niederschläge; der Silberniederschlag ist sehr leicht reducirbar. Mit Kupferacetat entsteht ein olivengrünes Krystallpulver, dessen Analyse sehr gut mit der Formel des

Kupferdisalicyltriureïds $\left.\begin{matrix} CO.N^2H^3 \\ CO.N^2H^3 \\ CO.N^2H^2 \end{matrix}\right\}HC.C^6H^4.O\Big\}Cu$

übereinstimmt. Es sind also auch in dem Triureïd die alkoholischen Eigenschaften des betreffenden Hydroxyls ungeschmälert vorhanden. Säuren zersetzen die Kupferverbindung. Eine weingeistige Lösung von Jodäthyl scheidet bei höherer Temperatur das Kupfer des Kupferderivats als Jodür aus und zugleich bildet sich ein äthylisirtes Ureïd.

Aethylsalicylureïd.

Mittelst der oben erwähnten Zersetzung der Kupfersalicylureïde durch Jodäthyl konnten die entsprechenden äthylisirten Ureïde nicht in reinem Zustande erhalten werden; die Zersetzung wurde bei 120° im geschlossenen Rohr vorgenommen, und es bildete sich in diesem Falle zugleich eine ziemliche Menge Salicylureïds, Salhydramid und andere secundäre Producte. Die inzwischen veröffentlichte Untersuchung von Perkin über die alkoholischen Derivate des Salicyl-

aldehyds eröffneten einen Weg, um auch die entsprechenden Ureïde im Zustande gröfserer Reinheit darzustellen.

Schüttelt man Aethylsalicylür *) mit einer ziemlich concentrirten wässerigen Harnstofflösung, so erstarrt das Ganze öfters schon im Verlaufe kurzer Zeit, jedenfalls aber in den nächsten 24 Stunden (je nach Concentration der Lösung), zu einer Masse kleiner weifser atlasglänzender Krystalle, welche man auf gewöhnliche Weise reinigt. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel eines wasserhaltigen

Aethylsalicyldiureïds $\left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}HC.C^6H^4.O.C^2H^5 + H^2O$

ziemlich genau entsprachen. Das Wassermolecul wird über Schwefelsäure nicht abgegeben. Bei 80 bis 90° entweicht etwa die Hälfte des Wassers, die andere Hälfte bei 110° unter anfangender Zersetzung des Ureïds und Gelbfärbung

*) Die Angaben von Perkin, bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften des Aethylsalicylürs kann ich vollständig bestätigen. — Ich mache darauf aufmerksam, dafs die von der Darstellung des Natriumsalicylürs und des Aethylsalicylürs herrührenden Mutterlaugen noch viel Salicylhydrür enthalten, besonders dann, wenn man zur Darstellung das saure Natriumsalicylür angewandt hatte, welches viel leichter krystallisirt und namentlich dann entsteht, wenn das Natronhydrat nicht in gehörigem Ueberschufs vorhanden ist. Bei Anwendung des sauren Natriumsalicylürs wird aber natürlich nur die Hälfte des Salicylhydrürs in Aethylsalicylür übergeführt. Zur Wiedergewinnung des Salicylhydrürs aus den Mutterlaugen säuert man die gesammelten Flüssigkeiten am Besten sogleich mit Essigsäure schwach an, um eine durch das freie Alkali hervorgerufene Zersetzung zu vermeiden, und fällt das Salicylhydrür mittelst einer concentrirten Lösung von Kupferacetat in der Form von Kupfersalicylür; es wird in dieser Weise fast alles Aldehyd ausgefällt. Ich überzeugte mich, dafs der feinpulverige leichte grüne Niederschlag, welcher aus jodhaltigen Flüssigkeiten erhalten wurde, frei von Jodkupfer war. Das Kupfersalicylür bei 100° im geschlossenen Rohr mit etwas überschüssigem Jodäthyl behandelt, geht vollständig in Aethylsalicylür über, und es ist diese Darstellungsweise vielleicht bequemer, als diejenige mittelst Natriumsalicylür.

desselben. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es so ziemlich dem Salicyldiureïd.

Das Aethylsalicylür wirkt auch direct auf den geschmolzenen Harnstoff zersetzend. Die hierbei entstehende Verbindung ist ein kaum krystallinisches gelbes Pulver. Ich habe dasselbe nicht analysirt, aber es stellt wohl ohne Zweifel das entsprechende Triureïd dar.

Die weingeistige Lösung des Aethylsalicyldiureïds giebt mit Metallacetaten keine Fällung.

Die Bildung dieser Aethylsalicylureïde ist eine neue Stütze für die Aldehydnatur des Aethylsalicylürs und für die semialkoholische Function des Salicylhydrürs. Die Methylsalicylureïde sind isomer mit den entsprechenden Anisureïden.

Acrylureïde.

Schüttelt man eine concentrirte wässerige Harnstofflösung mit Acroleïn, so findet Erwärmung statt und der Acroleïngeruch ist nach wenigen Minuten völlig verschwunden. Es setzen sich allmälig kleine weifse Nadeln ab, welche mit Aether und Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet werden. Diese Nadeln sind

$$\textit{Acryldiureïd}\ \left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}C^3H^4.$$

Gepulverter Harnstoff kann das Acroleïn auch direct aufnehmen; er quillt dabei auf und verwandelt sich in eine weifse bröckelige Masse, welche an einzelnen Stellen vollkommen krystallinisches Aussehen hat. Der bei weitem gröfste Theil ist aber von einem weifsen porcellanartigen Umsetzungsproduct des Acroleïns innigst durchzogen. Die Analyse ergab deshalb auch keine genügenden Resultate. In verschiedenen Präparaten, welche theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur dargestellt waren, wurde

C 44-47 pC. und H 6,9-7,1 pC.

gefunden, während das Diacryltriureïd 42,2 pC. C und 6,3 pC. H erfordert. Die Zersetzung bei höherer Temperatur führt zu sehr complexen Producten unter reichlicher Ausscheidung von Kohle. Auch beim Kochen mit Wasser wird kein Acrolein zurückgebildet. Die Acrylureïde sollen gelegentlich einer genaueren Untersuchung unterworfen werden.

In ganz ähnlicher Weise, wie die vorstehenden Aldehyde, wirken auch *Valeraldehyd*, *Zimmtaldehyd* und *Cuminol* sowohl auf concentrirte wässerige Harnstofflösung, als auch auf gepulverten Harnstoff unter Bildung der entsprechenden Ureïde ein. Auch bei diesen Verbindungen tritt die Fähigkeit zu krystallisiren um so mehr zurück, je gröfser die Anzahl der condensirten Harnstoffmolecule ist. Was Löslichkeit und Zersetzung bei höherer Temperatur betrifft, gleichen sie ganz den von anderen Aldehyden bewirkten Harnstoffcondensationen. Zersetzt man übrigens Valeraldehyd durch Harnstoff bei höherer Temperatur in geschlossenem Rohr, so erhält man neben viel Ammoniak eine aus Valeroxyaldinen bestehende syrupöse Flüssigkeit.

Aceton und *Rautenöl* wirken weder auf die concentrirte wässerige Harnstofflösung, noch bei 100° auf gepulverten Harnstoff ein. Es spricht also auch das Verhalten zu Harnstoff gegen die Aldehydnatur des Rautenöls.

Nach dem Vorhergehenden wäre die Bildung der condensirten Harnstoffe wohl als eine characteristische Eigenschaft der Aldehyde zu betrachten, wenn nicht gerade das typische Glied, der Acetaldehyd, sich in anderer Weise verhielte.

Aethylidenharnstoff.

Von früher bekannten, den condensirten Harnstoffen analogen Verbindungen wäre die von Volhard (diese Annalen

CXIX, 348) als Aethylenharnstoff beschriebene Verbindung $\left.\begin{matrix}CO.N^2H^3\\CO.N^2H^3\end{matrix}\right\}C^2H^4$ zu erwähnen. Dieselbe gehört indessen nur ihrer Formel nach hierher; was Bildungsweise, chemische Function und Zersetzungsproducte betrifft, weicht sie von den condensirten Harnstoffen ab und schliefst sich eher den eigentlichen sogenannten substituirten Harnstoffen an. Hierfür spricht zunächst die Bildung aus cyansaurem Aethylendiamin, ferner die deutlich ausgesprochene basische Function, welche den condensirten Harnstoffen gänzlich fehlt. Der Aethylenharnstoff liefert bei seiner Zersetzung Kohlensäure und Aethylendiamin unter Verhältnissen, welche bei den condensirten Harnstoffen zu einer directen Zersetzung in Aldehyd und Harnstoff Veranlassung geben würden; es ist hierbei hervorzuheben, dafs diese letztere Zersetzung viel leichter erfolgt als die Zersetzung des Aethylenharnstoffs. Bezüglich der Bildungsweise ist es sehr zweifelhaft, ob der Aethylenharnstoff durch directe Einwirkung von Aethylenoxyd auf Harnstoff erhalten werden kann; die Function des Sauerstoffs im Aethylenoxyd wird sehr wahrscheinlich eine directe Bildungsweise nicht gestatten. Bei Einwirkung von Aethylendichlorid oder -dibromid auf Harnstoff bei höherer Temperatur erhält man keinen Aethylenharnstoff; die Zersetzung geht weiter und man erhält Salze von Ammoniak und Aethylendiamin. — Würde sich aber auch der Aethylenharnstoff direct mittelst Aethylenoxyd erhalten lassen, so wäre damit erst vollends bewiesen, dafs hier das Aethylenoxyd nicht dem isomeren Acetaldehyd analog wirkt, denn dieses letztere wirkt direct nicht auf zwei, sondern nur auf *ein* Molecul Harnstoff *).

*) Ganz dieselbe chemische Function wie der Aethylenharnstoff von Volhard hat der kürzlich von Straufs (diese Annalen CXLVIII,

Harnstoff löst sich in mit dem gleichen Volum Alkohol versetztem Acetaldehyd mit Leichtigkeit und unter Temperaturerhöhung auf. Man erhält eine ziemlich dickflüssige Lösung, welche nach einigen Stunden anfängt sich zu trüben und concentrisch gruppirte Aggregate kleiner nadelförmiger Krystalle abzusetzen; diese nehmen im Verlaufe von 24 Stunden allmälig zu, so dafs schliefslich das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuo getrocknet stellt die Verbindung ein der Magnesia ähnliches leichtes weifses Pulver dar, dessen Zusammensetzung genau der Formel des

Aethylidenharnstoffs $CH^3 . CH\begin{Bmatrix}NH\\NH\end{Bmatrix}CO = C^3H^6N^2O$

entspricht. Wendet man eine wässerige Harnstofflösung an, so löst sich das Aldehyd unter Erwärmung und Bildung der gleichen öligen Flüssigkeit, die aber erst nach mehreren Tagen anfängt zu krystallisiren. Die etwas gröfseren Nadeln haben ganz dieselbe Zusammensetzung wie die direct mit Harnstoff erhaltenen.

Die ausgetrocknete Verbindung ist in Wasser und Aether kaum, in Alkohol nur wenig löslich. Mit etwas concentrirten Säuren zersetzt sie sich schon in der Kälte in ihre Com-

---

157) beschriebene Toluylenharnstoff. Er ist mit dem oben beschriebenen Benzodiureïd isomer. Die Ableitungen beider Verbindungen vom Toluylendiamin und vom Benzaldehyd führen zu den folgenden Formeln für die beiden isomeren Harnstoffderivate:

$C^6H^5 . CHO$

Benzaldehyd

$C^6H^5 . CH\begin{Bmatrix}N\begin{Bmatrix}H\\CO . NH^2\end{Bmatrix}\\N\begin{Bmatrix}CO . NH^2\\H\end{Bmatrix}\end{Bmatrix}$

Benzodiureïd

$C^6H^3\begin{Bmatrix}CH^3\\NH^2\\NH^2\end{Bmatrix}$

Toluylendiamin

$C^6H^3\begin{Bmatrix}CH^3\\N\begin{Bmatrix}H\\CO . NH^2\end{Bmatrix}\\N\begin{Bmatrix}CO . NH^2\\H\end{Bmatrix}\end{Bmatrix}$

Toluylenharnstoff.

ponenten. Salpetersäure scheidet sogleich Harnstoffnitrat ab. Der Aethylidenharnstoff hat keine basischen Eigenschaften und die mit Salzsäure versetzte Lösung giebt mit Platinchlorid keine Verbindung. Beim Erwärmen mit Anilin erfolgt sehr leicht Rückbildung von Harnstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Diäthylidendiphenamin :

$$2(N^2H^2 . CO . C^2H^4) + 2\,C^6H^5 . NH^2 = 2\,CH^4N^2O + N^2(C^2H^4)^2 . (C^6H^5)^2 \text{ *).}$$

Der Aethylidenharnstoff schmilzt bei 154° und fängt bei 160° bereits an sich zu zersetzen. Erhält man die geschmolzene Masse bei einer allmälig von 160 bis 180° steigenden Temperatur, so nimmt sie eine rothbraune Farbe an, entwickelt viel Ammoniak und denselben Geruch, welcher bei Zersetzung des Aldehydammoniaks in der Wärme auftritt; man erwärmt so lange, bis die Ammoniakentwickelung anfängt sehr schwach zu werden, zu welchem Zeitpunkt dann die Masse beim Erkalten zu einem braunen glänzenden Glase erstarrt. Behandelt man dieses mit Wasser, so löst sich allmälig der gröfste Theil; dieser lösliche Antheil ist dieselbe Base, welche ich früher als Oxytrialdin beschrieben habe (diese Annalen, Supplementbd. VI, 5). Der gelbe Rückstand wird von basischen Körpern durch etwas verdünnte Essigsäure befreit; es bleibt dann eine fast weifse flockige stickstoffhaltige Substanz, welche keine Cyanursäure ist, aber bei längerem Kochen mit Kalihydrat sich unter Ammoniakentwickelung in Kaliumcyanurat verwandelt. Diese Substanz hat keine basischen Eigenschaften. Die Kohlen- u. Wasserstoffbestimmung giebt Zahlen, welche mit der Formel des *Amme-*

*) Diese Rückbildung des Harnstoffs mittelst Anilin erfolgt auch mit den condensirten Harnstoffen, nur etwas schwieriger als bei dem Aethylidenharnstoff. Die Diureïde sind dieser Reaction leichter zugänglich, als die höheren Condensationen. Am Besten gelingt diese Reaction noch bei Oenanthodiureïd, weniger gut bei den Benzureïden.

lids sehr nahe übereinstimmen. In diesem Falle würde sich also der Aethylidenharnstoff bei höherer Temperatur in folgender Weise zersetzen:

$$3\,N^2H^3\begin{Bmatrix}CO\\C^2H^4\end{Bmatrix} = C^2H^4\begin{Bmatrix}C^2H^3.N\\C^2H^4.O\end{Bmatrix} + C^3N^3\begin{Bmatrix}NH^3\\(OH^2)\end{Bmatrix} + NH^3.$$

Dichloräthylidenharnstoff.

Das zu diesen Versuchen dienende Dichloraldehyd war bei der Darstellung von Chloral als Nebenproduct erhalten worden, und enthielt, wie sich später herausstellte, eine gewisse Menge dieses letzteren Körpers. Es wurden hierdurch bei den Harnstoffderivaten erster Darstellung Präparate mit höherem Chlorgehalt gewonnen. Die hierdurch bewirkte Depression im Kohlenstoffgehalt liefs mich diese ersten Präparate für ein Diureïd ansprechen (Compt. rend. LXVII, 454). Nachdem ich die Einwirkung des Aldehyds auf Harnstoff studirt hatte, nahm ich das gechlorte Product nochmals in Arbeit; reineres Material und die Bestimmung des Chlors führte mich auf die wahre Natur dieses Körpers.

Eine ziemlich concentrirte wässerige Harnstofflösung giebt mit Dichloraldehyd eine dicke ölige Flüssigkeit, welche öfters auch nach zwei Tagen noch keine Krystalle absetzt. Oeffnet man dann das Gefäls und schüttelt, so gesteht die ganze Masse zu einem aus kleinen weifsen Nadeln bestehenden Brei, welchen man auf einem Filter mit Alkohol wascht. Läfst man die mit der Mutterlauge gereinigte Waschflüssigkeit wochenlang ruhig stehen, so setzt sich noch eine ziemliche Menge bis zu 5 bis 6 MM. langen Nadeln ab. Diese sind:

Dichloräthylidenharnstoff $N^2H^2.CO.C^2H^2Cl^2$ *). — Gegen

*) Gefunden im Mittel 23,4 C, 2,9 H und 44,1 Cl.
Berechnet 23,2 C, 2,9 H und 45,8 Cl.
Die früheren Präparate gaben 22,6 bis 22,8 C; die neueren

Lösungsmittel verhält sich diese Verbindung wie der Aethylidenharnstoff; ihr Verhalten bei höherer Temperatur ist dagegen wesentlich ein anderes. Selbst bei vorsichtigem Erhitzen gelingt es nicht, die Verbindung zu schmelzen. Noch unter dem Schmelzpunkt fängt sie plötzlich an sich zu schwärzen, es sublimiren Ammoniaksalze, zugleich entweicht Wasserdampf und viel Chlorcyan, und es bilden sich außerdem noch Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorcyan. Man kann für diese Zersetzung die folgende Gleichung geben:

$$2\,C^6H^4Cl^2N^4O = 3\,CNCl + NH^4Cl + 2\,H^2O + 3\,C.$$

Freies und kohlensaures Ammoniak müßten dann secundären Reactionen zugeschrieben werden.

Es ist auffallend, daß das Aldehyd mit dem Harnstoff nur ein Substitutionsproduct liefert, während in anderen Fällen das Aldehyd gerade ausgesprochene Tendenz besitzt, mehrere Molekule stickstoffhaltiger Verbindungen aneinander zu schließen, und dieß namentlich bei verschiedenen Körpern, welche, wie der Harnstoff, der Cyangruppe sehr nahe stehen.

Hierher gehört zunächst die *Trigensäure*; sie entsteht bei Einwirkung des Aldehyds auf Cyansäure (Carbimid), und enthält drei Molecule dieser letzteren, unter Austritt von Kohlensäure durch ein Aldehydresiduum zusammengehalten:

$$3\,N\left\{\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right. + C^2H^4O = N\left\{\begin{matrix}H\\CO\\H.\\CO\\H\end{matrix}\right\}C^2H^4 + CO^2.$$

Die chinolinartig riechenden Producte, welche die Trigensäure bei höherer Temperatur entstehen läßt, sind ohne Zweifel ähnlicher Natur, wie die bei der Zersetzung des Aethylidenharnstoffs entstehenden Verbindungen.

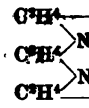
Präparate scheinen noch eine geringe Menge eines einfach-gechlorten Harnstoffderivats zu enthalten. — Zweifach-gechlortes Diureïd würde 22,3 pC. C und 33 pC. Cl verlangen.

Hieran schliefst sich die Verbindung, welche C. A. Knop (diese Annalen CXXXI, 253) durch Einwirkung des Aldehyds auf Cyanamid erhielt, und welche ich bereits früher (diese Annalen CXL, 108) als wasserhaltiges Triäthylidentricyanamid $N^3\begin{cases}3\,C^2H^4\\3\,Cy\end{cases}$, H^2O angesprochen habe. Bezieht man die Verbindung auf den Kohlenstofftypus, so wird es besser ersichtlich, welche Function die Aldehydresidua erfüllen, und man ersieht zugleich die wahre Bedeutung des der Verbindung constitutionell angehörigen Wassermoleculs. Als aldehydisches Condensationsproduct wäre Knop's Verbindung nach der Formel :

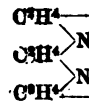
$$C\begin{cases}N\,.\,C^2H^4\,.\,OH\\N\end{cases}C^2H^4$$
$$C\begin{cases}N\\N\end{cases}C^2H^4$$
$$C\begin{cases}N\\NH\end{cases}$$

aufzufassen, wobei angenommen wird, dafs der Stickstoff je zwei Affinivalente an den Kohlenstoff abgiebt.

An vorstehende Verbindung schliefsen sich die von A. Strecker (diese Annalen XCI, 349) und von H. Strecker (daselbst CXXX, 217) untersuchten Producte der Einwirkung der Blausäure auf Aldehydammoniak und Valeralammoniak. Die aus Aldehyd und Blausäure bei Abwesenheit von Salzsäure entstehende Verbindung $C^9H^{15}N^5$ habe ich bereits früher (diese Annalen Suppl.-Bd. III, 368) mit der typischen Formel $N^5\begin{cases}3\,CH\\3\,C^2H^4\end{cases}$ als Verbindung von Hydracetamid mit den Elementen der als (N . CH) betrachteten Blausäure angesprochen. Die gegenseitige Beziehung der beiden Componenten der Verbindung, die Bindung der Affinivalente der elementaren Bestandtheile, der Uebergang in Hydrocyanaldin $C^9H^{12}N^4$ unter Verlust von Ammoniak bei Einwirkung von Salzsäure, finden ihren Ausdruck am Ehesten in den Formeln :



Hydrocyanaldamin



Hydrocyanaldin.

Die gegenseitige Sättigung der Affinivalente würde sich auch genügend erklären, wenn man annähme, die drei Stickstoffatome der drei Blausäuremolecule seien direct mit dem Hydracetamid vereinigt; aber bei dieser Hypothese ist der schliefsliche Uebergang in Alanin (Amidopropionsäure $C^2H^4\{^{NH^2}_{CO.OH}$) weniger gut erklärlich. Obige Formel des Hydrocyanaldins enthält bereits zwei Gruppen $C^2H^4\{^{C\ldots\ldots}_{N\ldots\ldots}$ und die dritte bildet sich nothwendigerweise bei dem Austritt der beiden ersteren.

Viel näher als die eben genannten Körper steht den condensirten Harnstoffen eine krystallisirte Verbindung $C^6H^{10}N^4O^4$, welche Berthelot und Péan de St. Gilles (diese Annalen CXXVIII, 338) bei Einwirkung des Cyans auf wasserhaltiges Aldehyd erhielten. Dieser Körper ist als condensirtes Oxamid :

Aethylidendioxamid $C^2O^2\{^{NH^2}_{NH}\}C^2H^4$ / $C^2O^2\{^{NH}_{NH^2}$

zu betrachten, und die Bildung desselben erklärt die rasche Umwandlung des wässerigen Cyans in Oxamid bei Gegenwart von Aldehyd, Umwandlung, welche im CXIII. Bde, S. 246 dieser Annalen von Liebig beschrieben wurde. Liebig giebt bereits an, dafs man längere Zeit kochen müsse, um das Aldehyd aus der Flüssigkeit auszutreiben, und spricht auch die Ansicht aus, dafs das Oxamid mit dem Aldehyd eine beim Sieden zersetzbare Verbindung gebildet haben möge. Das obige Dioxamid ist ohne Zweifel das Uebergangsglied; wird dieses unter Wasseraufnahme zersetzt, so wird

das Aldehyd zurückgebildet und kann von Neuem zur Umwandlung des Cyans dienen; das Aldehyd wirkt in diesem Falle ganz ähnlich wie ein Ferment.

Andere Aldehyde scheinen in ganz ähnlicher Weise zu wirken wie das Acetaldehyd. Schüttelt man eine wässrige Cyanlösung mit Oenanthol, so färbt sich letzteres allmälig braun und die Flüssigkeit setzt alsbald lange Nadeln von Oxamid ab. Die Umwandlung erfolgt hier nicht so rasch wie bei Anwendung von Acetaldehyd, wohl deshalb, weil das Oenanthol in Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Aldehyde wirken auf fein gepulvertes Oxamid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Erhitzt man Oenanthol mit Oxamid auf etwa 120°, so erfolgt Bildung eines Condensationsproducts unter Austritt von Wasser, und letzteres verwandelt einen Theil des Oxamids in Ammoniumoxalat. Bei 150 bis 160° in geschlossener Röhre erfolgt vollkommene Zersetzung des Oxamids unter Bildung einer öligen Flüssigkeit, welche bei der Analyse als *Oenanthoxaldin* erkannt wurde.

In enger Beziehung zu den in gegenwärtiger Abhandlung beschriebenen Verbindungen stehen bezüglich ihrer chemischen Function die Producte der Einwirkung des Oenanthols und Benzaldehyds auf Disulfocarbanilid, so wie die Verbindungen, welche bei der Zersetzung des Benzanilids und Succinanilids durch Oenanthol in erster Reaction entstehen (vgl. diese Annalen CXLVIII, 330). Noch weit directer schliefsen sich an die condensirten Carbamide und Oxamide, die Verbindungen, welche im Strecker'schen Laboratorium (vorläufige Anzeige in Zeitschr. für Chem. 1868, 650) bei Einwirkung von Benzaldehyd, Anisaldehyd und Salicylaldehyd auf verschiedene Säureamide erhalten wurden. Wie ich früher mittheilte (diese Annalen CXLVIII, 334), konnte ich aus Benzamid und Benzaldehyd oder Oenanthol bei 150 bis

160° kein Substitutionsproduct erhalten. Weitere Angaben von Strecker müssen aufklären, ob etwa die Entstehung und das Bestehen der betreffenden Verbindungen an eine niedrigere Temperatur geknüpft ist.

Florenz, im Februar 1869.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

---

38) Weitere Mittheilungen über Verbindungen des Zinksulfats mit Ammoniak;

von *G. Müller*, stud. pharm.

In einer früheren Arbeit über „Verbindungen der Sulfate des Cadmiums und des Zinks mit Ammoniak“ *) habe ich mitgetheilt, dafs es mir nicht gelungen sei, die betreffende Verbindung des schwefelsauren Zinkoxyds mit Ammoniak in deutlichen Krystallen zu erhalten. Ich hatte nämlich eine gesättigte Lösung von Zinkvitriol in Ammoniak mit ammoniakhaltigem Alkohol übergossen, um durch Diffusion die Abscheidung von Krystallen zu bewirken; aber statt dieser hatte sich immer nur eine syrupartige Schicht am Boden des Kolbens angesammelt, die durch mehrfaches Uebergiefsen mit neuen Mengen ammoniakalischen Alkohols in eine nur undeutlich krystallinische Masse überging.

Einen Kolben, welcher jene beide Flüssigkeitsschichten enthielt, stellte ich nun bei Seite, um abzuwarten, ob sich

*) Diese Annalen CXLIX, 70.

nicht doch im Laufe der Zeit Krystalle ausscheiden würden. Dieses geschah in der That nach Verlauf einiger Monate. Bei der grofsen Unbeständigkeit aber, welche diese Krystalle an der Luft zeigten — sie dunsteten fortwährend Ammoniak ab — und besonders, weil ich keine vollständig gut ausgebildeten Krystalle vorfand, war es mir leider unmöglich, ihre Krystallform genau festzustellen. So viel ich indessen dem äufseren Ansehen nach beurtheilen konnte, scheinen dieselben aus regelmäfsigen Tetraëdern zu bestehen.

Die Analyse ergab dieselbe Zusammensetzung, wie die des früher beschriebenen krystallinischen Pulvers.

0,362 Grm. lieferten 0,118 ZnO.

0,395 Grm. lieferten 0,355 $BaSO^4$.

In Procenten :

	gefunden	berechnet	
ZnO	31,21	30,58	$1\,ZnO$
SO^3	30,83	30,18	$1\,SO^3$
NH^3	—	25,65	$4\,NH^3$
H^2O	—	13,59	$2\,H^2O$
		100,00.	

Neuerdings ist es mir aber auch gelungen, mit Hülfe der kalten Jahreszeit aus der ammoniakalischen Lösung, die ich vorher mit ammoniakhaltigem Alkohol übergossen, direct Krystalle abzuscheiden. Freilich mufste ich von der Bestimmung der Krystallform von vornherein Abstand nehmen, denn diese Krystalle waren an der Luft noch weit weniger haltbar, als die aus der syrupartigen Schicht gewonnenen. Nicht allein, dafs sie beständig Ammoniak abgaben, sondern der geringsten Erwärmung ausgesetzt zerflossen sie völlig, wohingegen sie in der Kälte liegen gelassen bald zu einem undurchsichtigen Pulver verwitterten.

Bei den angestellten Analysen wurden folgende Resultate erhalten :

I. a) 1,684 Grm. lieferten 0,457 Zinkoxyd.
b) 1,829 Grm. lieferten 1,459 schwefelsauren Baryt.
c) 0,778 Grm. lieferten 0,947 Platin.

II. a) 1,895 Grm. lieferten 0,5285 Zinkoxyd.
b) 0,416 Grm. lieferten 0,0836 Platin.

Der Wassergehalt wurde aus dem Verlust berechnet.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten :

	gefunden I.	II.	Mittel	berechnet	
Zinkoxyd	27,98	27,88	27,93	26,91	1 ZnO
Schwefelsäure	27,39	—	27,39	26,58	1 SO^3
Ammoniak	20,84	20,10	20,47	22,59	4 NH^3
Wasser	23,79	—	24,21	23,92	4 H^2O
	100,00		100,00.		

Hieraus ergiebt sich also folgende Formel :

$$\left(\begin{matrix}SO^3\\Zn\end{matrix}\right\}O^2,\ 4NH^3\Big),\ 4H^2O.$$

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sonach mit dem bei gewöhnlicher Temperatur gewonnenen völlig analog, nur mit dem Unterschiede, dafs ersteres zwei Molecule Wasser mehr enthält. Die nicht unbedeutende Differenz in der gefundenen und berechneten Ammoniakmenge darf nicht befremden, wenn man bedenkt, dafs es geradezu unmöglich war, die Substanz ohne Ammoniak- und Wasserverlust abzuwägen; und hieraus ergiebt sich ebenfalls, warum eine gröfsere Quantität Schwefelsäure und Zinkoxyd gefunden wurde, als der berechneten Menge entspricht.

Halle, den 17. Februar 1869.

39) Notiz über Wiederherstellung des salpetersauren Uranoxyds aus dem phosphorsauren Salz und über salpeterphosphorsaures Uranoxyd;

von *W. Heintz.*

Bei der jetzt so häufig angewendeten, von Pincus *) angegebenen Methode der maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst essigsauren Uranoxyds werden nach und nach grofse Mengen des phosphorsauren Salzes dieses Oxydes aufgesammelt, aus denen das Uransalz in genügend reinem Zustande wieder zu gewinnen Schwierigkeiten hat. Ich habe nur eine Methode dazu beschrieben gefunden, und zwar in Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode (zweite Auflage, S. 391). Diese beruht darauf, dafs das Uranoxydul sich von der Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollkommen scheiden läfst. Deshalb soll das phosphorsaure Uranoxyd mit geglühtem Natronweinstein in einem mit Kreide ausgestrichenen Porcellan- oder Thontiegel geglüht werden. Nach Extraction mit Wasser soll das darin Unlösliche mittelst verdünnter Salpetersäure in salpetersaures Uranoxyd umgewandelt werden.

Wenn es auch wirklich gelingen sollte, auf diese Weise ein (namentlich von Thonerde) genügend reines salpetersaures Uranoxyd wieder zu gewinnen, so ist die Methode doch ziemlich umständlich und kostspielig; die folgende dürfte deshalb den Vorzug verdienen.

Die betreffenden Niederschläge werden gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, in einem Trockenschrank getrocknet und gewogen. Man löst sie dann in überschüssiger Salpetersäure auf, wiegt ~~halb~~ so viel reinen Zinnes ab, als

*) Journal f. pract. Chemie LXXVI, 2.

man von dem phosphorsauren Salz in Arbeit genommen hat und fügt etwa $^9/_{10}$ davon zu jener Lösung hinzu. Man erhitzt bis das Zinn verschwunden und in Zinnoxyd umgewandelt ist.

Giebt eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fügt man noch etwas von dem restirenden Zinn hinzu und erhitzt von Neuem. Dieſs setzt man fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt, oder bis die ganze Menge des Zinns verbraucht ist.

Der erhaltene Niederschlag enthält alle Phosphorsäure und kein Uranoxyd oder doch nur sehr kleine Mengen davon. Man verdünnt die Lösung, filtrirt und wascht den Niederschlag aus. Zur Fällung einer Spur gelösten Zinnes leitet man nach Verdampfung der überschüssigen Salpetersäure nur kurze Zeit Schwefelwasserstoff durch die mit Wasser verdünnte Lösung, filtrirt nochmals und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Man erhält so reines salpetersaures Uranoxyd. Die abgedampfte Lösung ist übrigens nach Zusatz von essigsaurem Natron und Essigsäure unmittelbar wieder zur maſsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure brauchbar.

Bei Gelegenheit dieser Versuche habe ich eine Verbindung von Uranoxyd mit Salpeter- und Phosphorsäure kennen gelernt, welche ich in dem Folgenden beschreiben will.

Läſst man eine concentrirte Lösung des phosphorsauren Uranoxyds in Salpetersäure in der Kälte einige Zeit stehen, so setzt sich daraus ein krystallinischer gelber, etwas in's Grünliche ziehender Niederschlag ab, welcher mittelst des Mikroscops als ein Aggregat von kleinen prismatischen Krystallen erscheint, deren Endigungen nicht deutlich erkannt werden können. Selbst bei ganz gelinder Wärme löst sich derselbe in der Mutterlauge vollkommen auf und erscheint

beim Erkalten in derselben Form wieder. Trennt man ihn möglichst von der Mutterlauge durch Pressen, und bringt man ihn dann, noch etwas Salpetersäure enthaltend, in eine kleine Menge warmen Wassers, so löst er sich ebenfalls vollkommen auf. Nach einiger Zeit indessen trübt sich die Flüssigkeit, es setzt sich ein gelber, ebenfalls krystallinischer, aber aus sehr kleinen mikroscopischen rechtwinkeligen Täfelchen bestehender Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen in der Mutterlauge nicht wieder auflöst. Bringt man diesen Niederschlag in derselben unter Zusatz von etwas Salpetersäure wieder in Lösung, so entsteht bei freiwilliger Verdunstung die ursprüngliche, in Nadelform krystallisirte Verbindung wieder.

Durch anhaltendes Waschen mit Wasser wird die Form und Durchsichtigkeit jener quadratischen Täfelchen in keiner Weise alterirt. Sie können also nicht aus dem von Werther *) aus saurer phosphorsaurer Lösung des Uranoxyds krystallisirt erhaltenen Salz bestehen, das durch Wasser Phosphorsäure verliert und in das basische Salz übergeht. Vielmehr sind sie die bis dahin meines Wissens noch nicht beobachtete krystallinische Form eben dieses Salzes.

Sie besitzen in der That vollkommen die Zusammensetzung des bei der mafsanalytischen Phosphorsäurebestimmung niederfallenden Körpers.

Herr Stud. pharm. Dewel erhielt bei der Analyse desselben, bei welcher das Wasser durch Glühen der trockenen Substanz bestimmt, die Trennung der Phosphorsäure vom Uran durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Cyankalium erzielt und die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia, das Uran als Uranoxydul gewogen wurde, folgende Zahlen:

*) Journal f. pract. Chemie XLIII, 325.

0,813 Grm. verloren bei 100 bis 110° C. 0,104, in der Glühhitze noch 0,063 an Gewicht und lieferten 0,206 pyrophosphorsaure Magnesia und 0,491 Uranoxydul.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Phosphorsäure	16,23	15,81	P^2O^5
Uranoxyd	63,95	64,14	$2U^2O^3$
Wasser bei 110° ausgetrieben	12,79	12,03	$6H^2O$
Wasser erst in der Glühhitze ausgeschieden	7,75	8,02	$4H^2O$
	100,72	100,00	

Wird die bei Bildung dieses Niederschlages resultirende noch intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, so entweicht reichlich Salpetersäure und eine kleine Menge phosphorsauren Uranoxyds bleibt zurück.

Nach allen diesen Beobachtungen leidet es keinen Zweifel, dafs sich aus der Auflösung des salpeter-phosphorsauren Uranoxyds in warmem Wasser nach und nach das basisch-phosphorsaure Uranoxyd $P^2O^5 + 2U^2O^3 + 10H^2O$ abscheidet, während Salpetersäure frei wird, die noch eine kleine Menge phosphorsauren Uranoxyds in Lösung erhält.

Noch besser krystallisirt erhält man das basisch-phosphorsaure Uranoxyd, wenn man den syrupartigen Rückstand, der beim Verdunsten einer salzsauren Lösung desselben über Schwefelsäure zurückbleibt, in wenig warmem Wasser löst. Beim Erkalten und längeren Stehen der Lösung scheiden sich dann sehr deutliche, aber immer nur mikroscopische quadratische Täfelchen aus.

Die hier folgende Analyse des salpeter-phosphorsauren Uranoxyds hat ebenfalls Herr Stud. pharm. Dewel in ähnlicher Weise, wie die des erwähnten phosphorsauren Salzes ausgeführt.

Die Salpetersäure aber wurde in Form von schwefelsaurem Baryt und das Uran als Uranoxydoxydul zur Wägung gebracht.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

1. 1,011 Grm. verloren in der Glühhitze 0,370 an Gewicht und der Rückstand lieferte 0,506 Uranoxydoxydul und 0,198 pyrophosphorsaure Magnesia.
2. 0,910 Grm. lieferten 0,188 schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Uranoxyd	50,99	51,70	$2U^2O^3$
Phosphorsäure	12,52	12,75	$1P^2O^5$
Salpetersäure	9,58	9,70	$1N^2O^5$
Wasser	27,02	25,85	$16H^2O$
	100,11	100,00.	

Die gefundenen Zahlen stimmen zwar noch genauer, fast vollkommen genau, mit der Rechnung überein, wenn man nicht sechszehn, sondern siebenzehn Molecule Wasser in der Verbindung annimmt; allein abgesehen davon, dafs bei obiger Annahme das Verhältnifs des Sauerstoffgehalts des Wassers und der übrigen Bestandtheile der Verbindung ein einfacheres wird, mufs wohl berücksichtigt werden, dafs die analysirte Verbindung nur durch Pressen zwischen Fliefspapier von der, Salpetersäure und Wasser enthaltenden Mutterlauge möglichst befreit worden war, dafs also die Analyse nothwendig zu viel Wasser ergeben mufste. Sie hätte aber auch zu viel Salpetersäure ergeben müssen, wenn das Minus an Uranoxyd und Phosphorsäure, das Plus der Summe der übrigen Bestandtheile genügend erklärt werden sollte.

Eine Untersuchung des Niederschlages, welcher bei der Salpetersäurebestimmung durch Barythydrat entstanden war, lehrte, dafs derselbe, obgleich mit der gröfsten Sorgfalt gewaschen, doch noch kleine Mengen Salpetersäure enthielt.

Zum Beweise, dafs die gefundene Salpetersäuremenge wirklich zu gering ausgefallen war, hat Herr Dewel noch zwei Bestimmungen derselben in anderer Weise ausgeführt, nämlich durch Umwandlung derselben in Ammoniak, das in Form von Platin zur Wägung kam.

Die Resultate sind folgende:

0,932 Grm. lieferten 0,183 Platin.
0,830 Grm. lieferten 0,161 Platin.

Diefs entspricht 10,74 und 10,61 pC. Salpetersäure.

Nimmt man das Mittel aller Bestimmungen, so kommt man zu folgender Zusammensetzung der Verbindung:

	gefunden	berechnet	
Uranoxyd	50,99	51,70	$2U^2O^3$
Phosphorsäure	12,52	12,15	$1P^2O^5$
Salpetersäure	10,81	9,70	$1N^2O^5$
Wasser	26,29	25,85	$16H^2O$
	100,11	100,00,	

welche mit der Formel $P\ddot{U}^4 + N\ddot{U}^4 + 8H^2O$ unter der Voraussetzung, dafs der analysirten Verbindung noch etwas Schwefelsäure und Wasser anhaftete, genügend übereinstimmt.

Die Verbindung zersetzt sich in der Wärme sehr leicht. Erwärmt man sie nur schwach, so schmilzt sie und mit den Wasserdämpfen entweicht auch sehr reichlich Salpetersäure. Bald wird die Masse wieder fest und endlich bleibt wasserfreies phosphorsaures Uranoxyd zurück. In Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure löst sie sich leicht auf. Aus diesen Lösungen schlägt Ammoniak phosphorsaures Uranoxyd nieder. In Essigsäure ist sie, wenn möglichst vollkommen von Salpetersäure befreit, nicht vollkommen klar löslich, und beim Erhitzen bis zum Kochen scheidet sich eine reichliche Menge des basisch-phosphorsauren Uranoxyds aus. Ueberläfst man die Lösung der Verbindung in kalter etwas verdünnter

Essigsäure längere Zeit sich selbst, so setzt sich dieselbe basische Verbindung in Form von den schon oben beschriebenen mikroscopischen quadratischen Täfelchen ab.

Die Formel für das salpeter-phosphorsaure Uranoxyd mufs eine verschiedene Form annehmen, je nachdem man annimmt, nur das Wasser sei darin durch Molecularbindung, die übrigen Bestandtheile aber vermöge der Affinitäten der Atome gebunden, oder die Annahme macht, auch schon das salpetersaure Uranoxyd sei nur durch Molecularbindung an das phosphorsaure Salz gefesselt.

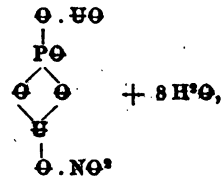
Im letzten Falle kann die Formel sein :

$$\left.\begin{matrix}NO^2\\UO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}PO\\UO, HH\end{matrix}\right\}O^3 + 7\,H^2O$$

oder

$$\left.\begin{matrix}NO^2\\UO\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}PO\\U\end{matrix}\right\}O^3 + 8\,H^2O.$$

Im ersteren Falle ist nur eine Structurformel möglich, nämlich :



$+ 8\,H^2O,$

wenn man nicht die höchst unwahrscheinliche Annahme machen will, dafs der Stickstoff der Salpetersäure durch Sauerstoff nicht an Uran, sondern an Phosphor gebunden sei; dann würde die Formel sein :

$$\begin{matrix}O.UO\\PO.O.NO^2\\O.UO\end{matrix} + 8\,H^2O.$$

Halle, den 26. Februar 1869.

40) Einfach-chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak; von *L. Bieler*, stud. pharm.

Eine krystallinische Verbindung der Chromsäure mit Zinkoxyd und Ammoniak scheint noch nicht dargestellt worden zu sein, und versuchte ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Heintz, eine Methode zur Gewinnung dieses Salzes aufzufinden. Zu diesem Zwecke ging ich von der Darstellung des basisch-chromsauren Zinkoxyds aus, welches ich nach der schon von Thomson veröffentlichten *) und von Prüssen und Philippona **) ebenfalls befolgten Methode, durch Fällung von 3 Aequivalenten schwefelsauren Zinkoxyds mit einem Aequivalente neutralen chromsauren Kali's, darstellte. Das so erhaltene basisch-chromsaure Zinkoxyd wurde so lange ausgewaschen, bis Chlorbaryumlösung in der mit Salzsäure angesäuerten Waschflüssigkeit keine Trübung mehr hervorbrachte, und dann unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Ammoniak gelöst und filtrirt. Da sich jedoch aus dieser Lösung nach dem Erkalten und längeren Stehenlassen in der Kälte keine Krystalle abschieden, wurde sie vorsichtig mit dem doppelten bis dreifachen Volumen wasserfreien Alkohols übergossen, um durch allmälige Diffusion beider Flüssigkeiten, die durch öfteres gelindes Hin- und Herbewegen befördert wurde, die Abscheidung von Krystallen zu ermöglichen. Nachdem so eine vollständige Mischung beider Flüssigkeiten erreicht war, hatte sich eine bedeutende Menge eines gelben krystallinischen Pulvers ausgeschieden, welches sich deutlich als ein Gemisch verschiedener Substanzen erwies. Ich hielt dasselbe für ein Gemisch

*) Phil. Mag. 1828, Vol. III, 81.

**) Diese Annalen CXLIX, 92.

von einem überbasisch-chromsauren Zinkoxyd mit chromsaurem Zinkoxyd-Ammoniak. Um daraus letztere Verbindung im reinen Zustande abzuscheiden, benutzte ich die Eigenschaft der Chlorzinklösung, in Ammoniak durch Alkohol nur schwierig gefällt zu werden.

Die Krystalle wurden in Ammoniak gelöst und etwa ihr halbes Volumen Chlorammonium zugefügt. Durch Zusatz von Salmiak suchte ich den Zweck, einen Theil des Zinkoxyds in Chlorzink umzuwandeln, zu erreichen, was auch in der That gelang.

Diese Flüssigkeit mischte ich mit Alkohol, wodurch sofort ein Niederschlag entstand, den ich wiederum in möglichst wenig Ammoniak in der Wärme löste. Diese Lösung überliefs ich der Erkaltung. Am folgenden Tage hatten sich Krystalle gebildet; die von ihnen getrennte Mutterlauge wurde gelinde erwärmt und mit so viel Alkohol versetzt, dafs die sofort entstehende Trübung beim Umschütteln noch verschwand. Anderen Tages hatten sich undeutliche Krystalle abgeschieden, die aber, in wenig Ammoniak gelöst, beim erneuerten Krystallisirenlassen in ihren Eigenschaften und Formen mit den bereits erhaltenen übereinstimmten. Ihre qualitative Untersuchung ergab als Bestandtheile: Zink, Chromsäure, Ammoniak und Wasser. Behufs quantitativer Untersuchung wurden drei Analysen ausgeführt, von denen die zweite Ammoniakbestimmung jedoch mifslang. Die Analysen selbst ergaben folgendes Resultat:

I. a. 1,678 Grm. lieferten 0,412 Chromoxyd.
b. 1,678 Grm. lieferten 0,457 Zinkoxyd.
c. 0,486 Grm. lieferten 0,621 Platin.

II. a. 0,714 Grm. lieferten 0,177 Chromoxyd.
b. 0,714 Grm. lieferten 0,194 Zinkoxyd.

III. a. 0,758 Grm. lieferten 0,186 Chromoxyd.
b. 0,758 Grm. lieferten 0,212 Zinkoxyd.

c. 0,758 Grm. lieferten 0,981 Platin.

Der Wassergehalt wurde aus dem Verluste berechnet.

Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende Zusammensetzung für das analysirte Salz:

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Chromsäure	33,31	32,62	32,30	32,41	33,01	1 CrO^3
Zinkoxyd	27,23	27,17	27,97	27,46	26,73	1 ZnO
Ammoniak	22,02	—	22,30	22,16	22,44	4 NH^3
Wasser	18,44	—	17,43	17,94	17,82	3 H^2O
	100,00		100,00	99,97	100,00.	

Die Menge des Zinkoxyds ist nach diesen Analysen etwas zu grofs, die der Chromsäure etwas zu gering ausgefallen. Es beruht diefs darauf, dafs die Trennung des Zinkoxyds von der Chromsäure durch Fällung der salpetersauren Lösung mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron geschah und dadurch eine ganz vollkommene Trennung desselben von der Chromsäure nicht erreicht wird. Die Fällung des Zinks mufste deshalb stets zweimal geschehen, und dennoch gab die Lösung des gewogenen Zinkoxyds in Salzsäure mit Ammoniak keine ganz klare Lösung.

Darum habe ich noch eine Bestimmung des Zinkoxyds und der Chromsäure in einer anderen Weise ausgeführt. Ich löste das zu analysirende Salz in verdünnter Essigsäure unter gelindem Erwärmen auf und leitete dann Schwefelwasserstoffgas hindurch. Das Zink wird aus dieser Lösung als Schwefelzink gefällt, während die dadurch freiwerdende Chromsäure gleichzeitig zu Chromoxyd reducirt wird, welches in Lösung bleibt. Das Schwefelzink kann also durch Filtration davon getrennt und nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome als solches bestimmt werden. Die Abscheidung des Chromoxyds aus dem Filtrate durch Ammoniak ist schwierig, weil das gebildete essigsaure Ammoniak die Fällung desselben gänzlich verhindert. Die mit Ammoniak im Ueber-

schusse versetzte Flüssigkeit muſs daher unter öfterem erneuertem Zusatze von Ammoniak im Dampfbade bis zur Trockne eingedampft werden, um das essigsaure Ammoniak zu verjagen. Versetzt man den Rückstand mit Wasser und Ammoniak, so kann immer noch etwas Chromoxyd in Lösung bleiben. In diesem Falle wiederholt man diese Operation so oft, bis endlich die von dem Chromoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ganz farblos ist. Die Analyse gab folgendes Resultat:

IV. a. 1,112 Grm. lieferten 0,3555 Schwefelzink.

b. 1,112 Grm. lieferten 0,281 Chromoxyd,

und entspricht demnach folgender Zusammensetzung für das analysirte Salz:

	gefunden	berechnet	
Chromsäure	33,25	33,01	$1\,CrO^3$
Zinkoxyd	26,66	26,73	$1\,ZnO$
Ammoniak	—	22,44	$4\,NH^3$
Wasser	—	17,82	$3\,H^2O$.

Die daraus ersichtliche Formel ist also:

$$\left.\begin{matrix} CrO^3 \\ Zn \end{matrix}\right\} O^2,\ 4\,NH^3,\ 3\,H^2O.$$

Die Krystalle dieser Verbindung gehören dem quadratischen Krystallsystem an, und zwar bilden sie quadratische Tafeln, an denen auch Octaëderflächen sichtbar sind, welche die Ecken der quadratischen Tafeln abstumpfen und als gleichseitige Dreiecke erscheinen. Genauere Angabe über die Krystallform ist nicht möglich, da die Krystalle sehr schnell verwittern. Sie lösen sich leicht in Ammoniak, verdünnter Salz- und Salpetersäure, sowie Essigsäure, werden aber durch Wasser unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags zersetzt. An der Luft geben sie fortwährend Ammoniak ab, verwittern sehr schnell und verlieren ihre Krystallform, indem sie in ein gelbes Pulver zerfallen.

Halle, den 6. März 1869.

41) Ueber das Verhalten der Borsäure zum Kupferoxyd und über borsaures Kupferoxyd-Ammoniak;

von *Emil Pasternack*, stud. pharm.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Heintz habe ich Versuche zur Darstellung eines borsauren Kupferoxyd-Ammoniaks ausgeführt, wobei ich gelegentlich einige nicht uninteressante Beobachtungen über das Verhalten von Kupferoxydsalz- zu Boraxlösungen zu machen Gelegenheit fand.

Nach den Angaben von Tünnermann *) soll beim Vermischen von Kupfervitriol- mit Boraxlösung stets ein borsaures Kupferoxyd gefällt werden, mag dieses oder jenes Salz im Ueberschufs angewendet werden. Nach ihm ist das bei überschüssigem Kupfervitriol erzeugte an Kupferoxyd, das bei überschüssigem Borax fallende an Borsäure reicher.

Später hat H. Rose **) nachgewiesen, dafs die Niederschläge, welche bei Anwendung äquivalenter Mengen von Kupfervitriol und von borsaurem Alkali entstehen, stets eine andere Zusammensetzung haben, je nachdem der Niederschlag in heifser oder kalter Flüssigkeit erzeugt und mit heifsem oder kaltem Wasser gewaschen wird. Im Allgemeinen folgt aus H. Rose's Arbeit, dafs das borsaure Kupferoxyd beim Waschen mit Wasser allmälig Borsäure an dieses abgiebt, und dafs besonders heifses Wasser geeignet ist, diese Zersetzung zu bewirken.

Ich stellte zunächst einige analoge Versuche an, um borsaures Kupferoxyd zu erhalten und gelangte zu folgenden Resultaten:

*) Kastner's Archiv XX, 18.

**) Pogg. Ann. LXXXVII, 532.

Zwei Gewichtstheile schwefelsauren Kupferoxyds wurden mit einem Gewichtstheil Borax kalt gefällt, und zwar so, dafs die Boraxlösung allmälig in die Kupfersalzlösung gegossen wurde. Die Mischung wurde erwärmt, filtrirt und mit warmem Wasser längere Zeit ausgewaschen. Durch das Waschen wurde die Borsäure vollständig entfernt und es restirte ein basisch-schwefelsaures Kupferoxyd von hellblauer Farbe, dessen quantitative Zusammensetzung ermittelt wurde.

0,538 Grm. lieferten 0,283 schwefelsauren Baryt.
0,520 Grm. lieferten 0,339 Schwefelkupfer.
Der Wassergehalt wurde aus dem Verluste bestimmt.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

		berechnet	
Schwefelsäure	18,03	18,65	2 SO^3
Kupferoxyd	65,19	64,56	7 CuO
Wasser	16,78	16,79	8 H^2O
	100,00	100,00.	

Ich bin weit entfernt zu glauben, dafs die analysirte Substanz als eine reine chemische Verbindung anzusehen sei. Vielmehr halte ich sie entschieden für ein Gemisch, vielleicht von halb- und viertelschwefelsaurem Kupferoxyd, dem auch wohl etwas Kupferoxydhydrat beigemengt sein mag. Uebrigens hat schon H. Rose darauf aufmerksam gemacht, dafs das aus Kupfervitriol mittelst Borax präcipitirte borsaure Salz unter Umständen basisch-schwefelsaures Kupferoxyd enthält.

Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit, die noch Kupfer enthielt, wurde mit dem Fünffachen der zuerst angewendeten Menge Borax gefällt, und zwar so, dafs sie in die heifse Lösung des letzteren allmälig unter Umrühren eingetröpfelt wurde. Die heifse Flüssigkeit blieb vollkommen klar, setzte aber beim Erkalten einen voluminösen blauen Niederschlag ab, der abfiltrirt und so lange mit warmem Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab. Das Filtrat liefs beim

Kochen einen zweiten Niederschlag fallen, der eben so behandelt wurde, wie der erste.

Beide Niederschläge wurden erst zwischen Fliefspapier gepreſst und dann längere Zeit getrocknet.

Der zuerst entstandene Niederschlag wurde analysirt. Beim Lösen in Salzsäure zeigte sich deutliche Kohlensäureentwickelung, doch wurde bei der Analyse nur auf das Verhältnifs des Kupferoxyds zur Borsäure Rücksicht genommen. Schwefelsäure war in dem Niederschlage nicht enthalten.

0,880 Grm. verloren beim vorsichtigen Erhitzen 0,252 Wasser und gaben 0,439 Kupfersulfür; die Borsäure wurde aus dem Verluste bestimmt.

Die analysirte Substanz bestand also aus

		berechnet	
Kupferoxyd	52,89	52,72	$5\,CuO$
Borsäure	19,16	18,59	$2\,B^2O^3$
Verlust (Wasser und etwas Kohlensäure)	27,95	28,69	$12\,H^2O$.
	100,00	100,00.	

Hieraus ergiebt sich, dafs bei partieller Fällung des Kupfervitriols mittelst Boraxlösung der zuerst gebildete Niederschlag ganz verschieden ist von dem zuletzt gebildeten. Jener besteht zumeist aus basisch-schwefelsaurem, dieser aus borsaurem Kupferoxyd. Diefs dürfte darauf beruhen, dafs anfänglich der Borax nur durch sein Natron wirkt, das dem schwefelsauren Kupferoxyd einen Theil der Schwefelsäure entzieht. Die Borsäure mufs frei werden oder ein sehr saures Alkalisalz bilden. Wird aber die von dem erhaltenen Niederschlage getrennte Flüssigkeit in überschüssige Boraxlösung gegossen, so wird alle Schwefelsäure von dem Natron des Borax gebunden, und nun kann sich das freiwerdende Kupferoxyd mit der freien Borsäure verbinden. Freilich hat H. Rose schon dargethan, dafs die Verwandtschaft der Borsäure zum Kupferoxyd so schwach ist, dafs es gelingt,

durch kochendes Wasser der Verbindung endlich alle Borsäure zu entziehen. Die oben für das analysirte borsaure Kupferoxyd aufgestellte Formel stimmt also nur zufällig mit den gefundenen Zahlen annähernd überein, sie drückt nicht die Zusammensetzung einer chemisch-reinen Verbindung aus.

Zum Zweck der Darstellung des borsauren Kupferoxyd-Ammoniaks löste ich gleiche Aequivalente essigsauren Kupferoxyds und Borax in wässeriger Ammoniakflüssigkeit, gab die filtrirten Lösungen zusammen, und stellte die Flüssigkeit, nachdem ich sie mit ungefähr dem halben Volumen absoluten Alkohols geschichtet, in gut verschlossenem Kolben zur Krystallisation bei Seite. Schon nach einigen Tagen zeigten sich kleine Krystalle, die allmälig zur vollständigen Kruste sich ausbildend die ganze Innenwand des Kolbens auskleideten. Unter dem Mikroscop betrachtet lassen sie die Gestalt von rhombischen Tafeln erkennen, deren Farbe schön dunkelblau ist. Sie riechen stark nach Ammoniak, verwittern an der Luft und lösen sich in verdünnten Säuren.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren in wenig Ammoniakflüssigkeit erhielt ich recht schön ausgebildete Krystalle.

Da die Borsäure mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, so war es mir zweifelhaft, ob die quantitative Bestimmung derselben in diesem Salze durch Bestimmung des Kupferoxydgehaltes des Glührückstandes möglich sein werde. Durch Zusatz von Bleioxyd zu dem Salze konnte dieser mögliche Fehler in dem vorliegenden Falle nicht vermieden werden, weil dadurch ein anderer entstehen könnte, nämlich die Reduction von Bleioxyd zu Blei mittelst des Wasserstoffs des Ammoniaks. Ich versuchte deshalb, ob durch Aetzkalk die Verflüchtigung der Borsäure verhindert werden könnte.

Ich wog lufttrockenes Borsäurehydrat ab, und überdeckte es einmal sofort, das andremal nachdem es bei 90° C. von aller hygroscopischen Flüssigkeit befreit war, mit einer

genau gewogenen Menge, durch Glühen im Gebläse aus kohlensaurem Kalk dargestellten Aetzkalks, erhitzte zuerst allmälig, glühte aber zuletzt im Gebläse, bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I. 0,359 Grm. verloren beim Glühen 0,163 Wasser.

II. 0,602 Grm. verloren bei 90° C. 0,014, bei weiterem Glühen im Gebläse noch 0,261 an Gewicht.

Das Borsäurehydrat verliert beim Glühen 43,54 pC., es entspricht jedoch der Verlust nach I. 45,40 pC., der der nach II. bei 90 pC. getrockneten Borsäure 44,38 pC.

Es ergiebt sich daraus, dafs bei der zu dem Versuche nothwendigen Temperatur des Gebläses der Kalk die Verflüchtigung der Borsäure nicht vollkommen hindert.

Deshalb suchte ich mich zu vergewissern, ob der Borsäureverlust beim allmäligen Erhitzen der Substanz bis zur beginnenden Glühhitze, wobei alles Wasser und Ammoniak ausgetrieben wird, so grofs sei, um das analytische Resultat wesentlich zu beeinträchtigen.

Zu dem Ende erhitzte ich etwas der Substanz für sich ganz allmälig in einem horizontal liegenden Reagirgläschen bis zu der angegebenen Temperatur, und zeigte sich ein deutlicher Ring von sublimirter Borsäure am oberen Theile des Gläschens, der jedoch so gering war, dafs ein darauf gebrachter Alkoholtropfen mit nur sehr schwach grüner Flamme brannte. Ein so geringer Verlust kann wohl ohne wesentlichen Fehler für das analytische Resultat ganz vernachlässigt werden. Ich habe daher zur Wasser- plus Ammoniakbestimmung die Substanz in gewogenem, gut bedecktem Platintiegel sehr allmälig bis zum äufserst schwachen Glühen des Bodens desselben erhitzt. Unter diesen Umständen war vorauszusetzen, dafs die kleine Menge sublimirter Borsäure

sich wohl fast vollständig an dem kälteren Deckel abgesetzt haben wird.

Die ausgeführte quantitative Analyse lieferte folgende Resultate:

a. 0,485 Grm. verloren beim allmäligen Erhitzen bis zum schwachen Glühen 0,215 an Gewicht und lieferten 0,0975 Schwefelkupfer.

b. 0,472 Grm. lieferten 0,437 Platin.

		berechnet	
Kupferoxyd	20,10	20,08	1 CuO
Borsäure	35,57	35,41	2 B^2O^3
Ammoniak	17,56	17,20	4 NH^3
Wasser	26,77	27,31	6 H^2O
	100,00	100,00.	

Nachdem so die Zusammensetzung ermittelt war, versuchte ich dieselbe Verbindung aus essigsaurem Kupferoxyd und Borsäure direct darzustellen, und wendete dazu ein Aequivalent essigsaures Kupferoxyd und zwei Aequivalente Borsäure an. Ersteres wurde für sich in Ammoniakflüssigkeit gelöst und dann die Borsäure zugefügt, wodurch ein sehr dicker bläulich-weifser Niederschlag entstand. Dann wurde die Flüssigkeit im Dampfbade erwärmt, und heifs rasch von dem erwähnten Niederschlage abfiltrirt. Nach dem Erkalten des Niederschlags auf dem Filter zeigten sich auf dessen Oberfläche sehr viele kleine blaue Krystalle. Ich erwärmte deshalb wiederholt den Niederschlag mit dem Filtrate, wodurch schliefslich sämmtliche Krystalle in Lösung gebracht wurden und der Niederschlag rein weifs erschien. Derselbe bestand aus borsaurer Kalkerde. Es fand sich, dafs das angewendete essigsaure Kupferoxyd essigsaure Kalkerde enthielt.

Das heifse Filtrat schied beim Erkalten Krystalle ab, die ihrer Form nach ganz mit den zuerst erhaltenen überein-

stimmten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ammoniakflüssigkeit erhielt ich ebenfalls gröfsere, prachtvoll dunkelblaue Krystalle.

Dieses Salz verwittert an der Luft, riecht stark nach Ammoniak und löst sich in verdünnten Säuren. Mit Wasser gekocht zersetzt es sich; es scheidet sich borsaures Kupferoxyd aus, während Ammoniak sich entwickelt.

Zwei von mir ausgeführte Analysen zeigen zur Genüge die vollständige Identität beider Salze. Die Resultate waren folgende:

I. a. 0,600 Grm. verloren beim allmäligen Erhitzen 0,2705 an Gewicht und lieferten 0,120 Schwefelkupfer.

b. 0,495 Grm. lieferten 0,501 Platin.

II. a. 0,682 Grm. lieferten 0,1844 Schwefelkupfer.

b. 0,7912 Grm. lieferten 0,7972 Platin.

	I.	II.	Mittel	berechnet	
Kupferoxyd	20,00	19,70	19,85	20,08	$1\,CuO$
Borsäure	34,92		34,92	35,41	$2\,B^2O^3$
Ammoniak	17,43	17,34	17,39	17,20	$4\,NH^3$
Wasser	27,65		27,65	27,31	$6\,H^2O$
	100,00		99,81	100,00.	

Diese Verbindung kann man entweder betrachten als ein basisch-borsaures Ammonium-Kupfersalz, der folgenden Formel gemäfs:

$$\left.\begin{matrix}(BO)^4\\ Cu,\ (NH^4)^4\end{matrix}\right\}O^5 + 4\,H^2O,$$

oder als eine Verbindung des dem gewöhnlichen Borax entsprechenden Kupfersalzes mit Ammoniak und Wasser:

$$\begin{matrix}(BO)^4\\ Cu\end{matrix}\ O^3 + 4\,NH^3 + 6\,H^2O,$$

oder mit Schiff*) als Amicupriconiumsalz der Borsäure:

$$\left.\begin{matrix}(BO)^4\\ Cu\\ \left(N^2(NH^4)^2\right)\\ H^4\end{matrix}\right\}O^3 + 6\,H^2O.$$

*) Diese Annalen CXXIII, 45.

Halle, den 10. März 1869.

42) Ueber borsaures Zinkoxyd-Ammoniak;

von *E. Büscher*, stud. pharm.

Aus Veranlassung des Herrn Professor Heintz habe ich Versuche zur Darstellung von borsaurem Zinkoxyd-Ammoniak angestellt, welche schliefslich zu dem gewünschten Ziele geführt haben.

Ich wollte zunächst von einem borsauren Zinkoxyd von bekanntem Gehalt ausgehen. Da indessen eine Methode zur Darstellung eines solchen nicht bekannt ist, wie aus den Versuchen von H. Rose *) hervorgeht, so habe ich davon Abstand nehmen müssen.

Indessen war, wie eine der vorstehenden Arbeiten erwähnt, von E. Pasternack nachgewiesen, dafs, wenn Boraxlösung in überschüssige Kupfervitriollösung gegossen wird, ein Niederschlag entsteht, welcher keine Borsäure enthält, sondern nur aus basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd besteht.

Es schien mir ein Versuch, ob sich Borax zu schwefelsaurem Zinkoxyd ähnlich verhalte, nicht ganz ohne Interesse. Zwanzig Gewichtstheile Borax in Wasser von 50 bis 60° C. gelöst wurden zu dem Zweck allmälig in eine gleich warme Lösung von sechzig Gewichtstheilen Zinkvitriollösung gegossen.

Der erhaltene weifse Niederschlag verminderte sein Volumen während des Auswaschens sichtlich und zeigte das Waschwasser fortwährend Schwefelsäurereaction. Der Niederschlag wurde zwischen Fliefspapier gepreſst und an der Luft getrocknet.

Die qualitative Untersuchung ergab Zinkoxyd, Schwefelsäure und Wasser. Borsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

*) Pogg. Annalen LXXXVIII, 303 *.

Die quantitative Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,641 Grm. verloren, kaum bis zum Glühen erhitzt, 0,149 Wasser.
II. 0,678 Grm. lieferten 0,421 Zinkoxyd.
III. 0,623 Grm. lieferten 0,263 schwefelsauren Baryt.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

Zinkoxyd	62,1	61,1	$4\,ZnO$
Schwefelsäure	14,5	15,1	$1\,SO^3$
Wasser	23,3	23,8	$7\,H^2O$
	99,9	100,0.	

Der Niederschlag besteht also im Wesentlichen aus viertel-schwefelsaurem Zinkoxyd. Borsäure ist darin nicht enthalten. Um nun zu versuchen, ob ein borsaures Zinkoxyd-Ammoniak sich gewinnen lasse, suchte ich zuerst dadurch ein borsaures Zinkoxyd zu erhalten, dafs ich allmälig unter Umrühren in eine warme Lösung von stark überschüssigem Borax eine Lösung von Zinkvitriol eingofs.

Der erhaltene weifse voluminöse Niederschlag wurde ausgewaschen, zwischen Fliefspapier gepreſst und ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

Die qualitative Analyse ergab Zinkoxyd, Borsäure und Wasser. Verunreinigungen von Schwefelsäure und Natron konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Zusammensetzung dieses Niederschlages habe ich nicht vollständig ermittelt. Nur der Zinkoxydgehalt und die Menge des bei 130° C. entweichenden Wassers sind bestimmt und jener = 38,58, diese = 36,55 pC. gefunden.

Um aus diesem Niederschlage die Ammoniakverbindung zu erhalten, wurde ein Theil desselben in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Alkohol geschichtet. Es schieden sich aus der Lösung eine Menge Flocken ab, Absatz von Krystallen aber war nicht zu bemerken. Da das Zinkoxyd-Ammoniak durch Alkohol in Flocken gefällt wird, so schlofs

ich, dafs ein bedeutender Ueberschufs an Zinkoxyd in dem in Lösung gebrachten Niederschlage enthalten sein möchte.

Vier Grammen des in Ammoniak gelösten Niederschlages wurde deshalb ein Grm. Borsäure, ebenfalls in Ammoniak gelöst, beigegeben, und die Mischung wieder mit Alkohol geschichtet. Nach einiger Zeit setzten sich einzelne gut ausgebildete Krystalle ab, aber die Flockenbildung war nicht ausgeschlossen.

Im dritten Versuche dieser Art wurde das Verhältnifs der Borsäure zum Niederschlage auf fünf Grm. zu vier Grm. erhöht. Hierdurch wurde eine ungleich gröfsere Menge Krystalle erhalten, als bei dem zweiten Versuche, und war auch die Menge abgeschiedener Flocken wesentlich geringer. Nach der qualitativen Untersuchung waren Zinkoxyd, Borsäure, Ammoniak und Wasser zugegen. Die Krystalle wurden mit ammoniakalischem Alkohol abgespült und so die Flocken davon entfernt. Da dieselben an der Luft verwittern, so wurden sie unter ammoniakalischem Alkohol aufbewahrt.

Die zur quantitativen Analyse angewendeten Methoden sind folgende: Das Zink wurde aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und das gebildete Schwefelzink im Wasserstoffstrome unter Schwefelzusatz geglüht und gewogen. Das Ammoniak wurde als Platin, das Wasser aus dem Verlust bei sehr allmäligem Erhitzen bis zum beginnenden Glühen unter Abzug der gefundenen Ammoniakmenge bestimmt. Bezüglich der Bestimmungsmethode der Borsäure verweise ich auf die von Herrn Pasternack gemachten Versuche, worüber in vorstehender Arbeit das Nähere mitgetheilt ist.

Meine analogen Versuche mit dem borsauren Zinkoxyd-Ammoniak haben zu gleichem Resultat geführt.

Es ist also die Summe des Zinkoxyds und der Borsäure durch gelindes Erhitzen bis zum beginnenden Glühen, bei stets sorgfältig bedecktem Tiegel, ermittelt worden. Nach Abzug des Zinkoxydgehalts von dem Glührückstande bleibt als Rest der Gehalt an Borsäure.

Es folgen hier die Resultate der Analysen:

I. a. 1,670 Grm. lieferten 0,403 Schwefelzink.
b. 0,588 Grm. verloren in der Hitze 0,266.
c. 0,644 Grm. lieferten 0,658 Platin.

II. a. 0,860 Grm. gaben 0,207 Schwefelzink.
b. 0,899 Grm. verloren in der Hitze 0,399.
c. 0,497 Grm. lieferten 0,512 Platin.

	I.	II.	Mittel	berechnet	
Zinkoxyd	20,15	20,09	20,12	20,40	1 ZnO
Borsäure	34,61	35,53	35,07	35,27	2 B^2O^3
Ammoniak	17,59	17,74	17,66	17,13	4 NH^3
Wasser	27,65	26,64	27,15	27,20	6 H^2O
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Hiernach ergiebt sich die Formel:

$$ZnO + 2\,B^2O^3 + 4\,NH^3 + 6\,H^2O,$$

und ist daher die Verbindung dem von Herrn Pasternack dargestellten Kupfersalz vollkommen analog zusammengesetzt.

Um diese Krystalle auf eine einfachere Weise zu erhalten, habe ich folgende Versuche gemacht.

60 Grm. basisch-kohlensaures Zinkoxyd wurden in Essigsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade verdunstet, und gleichzeitig mit der entsprechenden Menge Borsäure, 134 Grm., unter Anwendung gelinder Wärme in Ammoniakflüssigkeit aufgelöst. Nach dem Erkalten setzten sich aus der Lösung Krystalle ab, welche sich als aus borsaurem Ammoniak bestehend erwiesen. Später lagerte sich auf diesen Krystallen ein zinkhaltiges Salz ab.

Die überstehende Flüssigkeit wurde von den in nicht

unbedeutender Menge gebildeten Krystallen abgegossen, letztere wieder in Ammoniak in Lösung gebracht und mit noch 20 Grm. basisch-kohlensaurem Zinkoxyd, welches vorher in essigsaures Zinkoxyd verwandelt war, versetzt. Die hieraus erhaltenen Krystalle wurden wiederholt aus Ammoniak umkrystallisirt, aber aus verdünnteren Lösungen, und war unter diesen Krystallen die Krystallform des borsauren Ammoniaks nicht zu erkennen.

Aus der von jenen erst erhaltenen Krystallen abgegossenen und mit Alkohol geschichteten Flüssigkeit setzten sich ebenfalls Krystalle ab von der dem borsauren Zinkoxyd-Ammoniak eigenen Form, zugleich aber eine nicht unbedeutende Menge des öfter erwähnten flockigen Niederschlags.

Um nun wo möglich sofort die Krystalle der Zinkverbindung zu erhalten, habe ich die Verhältnisse etwas abgeändert, und zwar nahm ich auf 20 Grm. des basisch-kohlensauren Zinkoxyds 38 Grm. Borsäure, und löste die beiden Körper, die Borsäure und das aus ersterem gebildete essigsaure Zinkoxyd, in einer etwas gröfseren Menge Ammoniakflüssigkeit auf, und in diesem Falle erhielt ich in der That die Krystalle der Zinkverbindung. Hat man zu viel Ammoniakflüssigkeit angewendet, so kann man freilich erst auf Zusatz von Alkohol die Krystallbildung eintreten zu sehen hoffen.

Die Krystalle zeigen die Form gerader rhombischer Prismen. Die Prismenflächen sind unter bedeutend vom rechten abweichenden Winkeln zu einander geneigt. Die Abstumpfung der stumpfen Prismenkante herrscht stark vor, aber auch die Abstumpfung der scharfen Prismenkante fehlt selten. Die Krystalle, welche durch die gerade Endfläche begrenzt werden, erscheinen demnach häufig als quadratische Tafeln. Genauere Bestimmung der Form der Krystalle ist wegen ihrer zu leichten Verwitterbarkeit unmöglich.

Dieselben lösen sich leicht in Ammoniakflüssigkeit, Essigsäure, verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, und zerfallen an der Luft zu einem weifsen Pulver.

Halle, den 22. März 1869.

Ueber die Einwirkung der Säuren auf die Carbylamine;

von *A. Gautier* *).

Einwirkung der unorganischen Säuren auf die Carbylamine.

Bei directem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure zu den Carbylaminen tritt eine so heftige Einwirkung ein, dafs sie kaum zu mäfsigen ist, und ein Theil der Substanz unter Polymerisirung und selbst Verkohlung verändert wird. Es bilden sich übrigens hierbei nur directe Verbindungen, welche kein grofses Interesse bieten und nur schwierig rein zu erhalten sind; ich habe deshalb nur wenige derselben untersucht.

Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Methylcarbylamins, $2\,N\begin{Bmatrix}CH_3\\C''\end{Bmatrix}$, 3 HCl. — Man erhält diesen Körper in der Art, dafs man eine ätherische Lösung von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure tropfenweise zu einer erkalteten gleichfalls wasserfreien Lösung von Methylcarbylamin in Aether setzt. Jeder Tropfen läfst einen Niederschlag sich bilden, welcher krystallisirt. Man wascht denselben rasch mit wasserfreiem Aether, unter Vermeidung des Zutritts von feuchter Luft, und

*) Aus dem Bulletin de la société chimique de Paris, nouvelle série, XI, 214.

trocknet, ihn im leeren Raum. Die Analyse ergab 55,33 pC. Chlor, während nach der oben gegebenen Formel 55,61 pC. Chlor sich berechnen.

Diese Verbindung ist ein weifser krystallinischer Körper, fast unlöslich in Aether, von bitterem und saurem Geschmack, geruchlos, sehr zerfliefslich, sehr löslich in Wasser und in Alkohol, durch welche Flüssigkeiten sie fast augenblicklich zersetzt wird. Bei der Behandlung mit wässerigem Aetzkali giebt sie wieder Methylcarbylamin nebst Methylamin und Methylformiamid.

Chlorwasserstoffsäure-Verbindung des Aethylcarbylamins, $2\,N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C''\end{matrix}\right., 3\,HCl$. — Dieser Körper gleicht dem vorstehend besprochenen in allen Stücken und wird in derselben Weise, wie dieser, erhalten. Er ist krystallinisch und von schwach gelblicher Farbe. Er giebt bei der Behandlung mit Kali, zugleich mit Aethylamin, Ameisensäure und Aethylcarbylamin, das sich aus dem Aethylformiamid wiedergebildet hat, welches sich als unlösliche ölige Schichte auf der concentrirten Kalilösung ausscheidet. Letzteres ist das Hauptproduct der Reaction; rectificirt siedet es bei 202°; bei der Analyse ergab es 48,81 pC. C, 10,26 pC. H, 19,24 pC. N; während sich nach der Formel des Aethylformiamids 49,31 pC. C, 9,59 pC. H und 19,18 pC. N berechnen.

Einwirkung der organischen Säuren.

Die organischen Säuren wirken auf die Carbylamine in einer ganz unvorhergesehenen Weise ein. Das Carbylamin entzieht bei einer unterhalb 100° liegenden Temperatur ganz beständigen Säuren ein Molecul Wasser, um Säureanhydrid und Methyl- oder Aethylformiamid sich bilden zu lassen. Wenn auch nur die Einwirkung der Essigsäure auf das Methyl- und das Aethylcarbylamin untersucht wurde, so ist

es doch wahrscheinlich, dafs für eine grofse Zahl anderer Säuren die Zersetzung eine entsprechende sein werde; denn der Essigsäure kommt eine grofse Beständigkeit zu, und bekanntlich vermag selbst die Phosphorsäure ihr nicht, ohne ihr Radical zu verändern, ein Molecul Wasser zu entziehen.

Verhalten des Methylcarbylamins zur Essigsäure. — Ganz reine Essigsäure $C_2H_4O_2$ läfst sich mit Methylcarbylamin ruhig mischen, aber das Gemisch beginnt nach einigen Minuten sich so stark zu erhitzen, dafs es ins Sieden kommt, wenn man es nicht abkühlt. Man mufs selbst vermeiden, dafs die Temperatur bis auf 100° steige, wo Bräunung eintritt.

Durch Destillation dieser Flüssigkeit im leeren Raum scheidet man zunächst etwa überschüssig vorhandenes Carbylamin ab; es geht dann bei 45 bis 50° eine Flüssigkeit in beträchtlicherer Menge über, und nun steigt das Thermometer rasch; ein öliger Körper geht zwischen 90 und 110° über; schliefslich bleibt ein harziger Rückstand, dessen Bildung sich nicht vermeiden läfst, selbst nicht wenn man unter sehr geringem Drucke destillirt.

Man kann nun die zweite Destillation unter gewöhnlichem Drucke vornehmen. Die zwischen 45 und 50° übergegangene Flüssigkeit siedet nach sorgfältig geleiteter Rectification bei 136 bis 140°. Sie wirkt stark reizend auf die Augen und auf die Nase; in Wasser sinkt sie nieder unter Bildung von Tropfen, welche sich langsam auflösen, und die wässerige Flüssigkeit enthält dann Essigsäure. Das sind Eigenschaften des Essigsäureanhydrids. Um hierüber noch mehr Gewifsheit zu erlangen, wurde die wässerige Flüssigkeit, in welcher die eben besprochene Zersetzung vor sich gegangen war, mit Silberoxyd gesättigt; concentrirt und heifs filtrirt gab sie dann Krystallnadeln eines Salzes, in welchen 64,42 pC. Ag gefunden wurden, während sich für die Zusammensetzung des essigsauren Silbers 64,67 pC. Ag berechnen.

Die im leeren Raume bei 90 bis 110° übergegangene Flüssigkeit gab bei der fractionirten Destillation eine neutrale, bei 180 bis 185° siedende Flüssigkeit, welche der Analyse unterworfen wurde; sie ergab Zahlen, die der Formel des Methylformiamids $N\begin{cases}CHO\\CH_3\\H\end{cases}$ entsprechen:

Gefunden:	41,15 pC. C;	9,04 pC. H;	23,41 pC. N;
Berechnet:	40,67 pC. C;	8,47 pC. H;	23,73 pC. N.

Um die Constitution dieses Körpers ganz festzustellen und zugleich den Beweis dafür zu erbringen, dafs er nicht das Radical Acetyl enthält, wurde derselbe bei 150° mittelst Kali zersetzt; es wurden so Methylamin und eine Lösung erhalten, welche ameisensaures und essigsaures Kali im Falle des Vorhandenseins dieser Salze hätte enthalten müssen. Diese Lösung ergab nach genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure und Eindampfen bei Behandlung des Rückstands mit 90grädigem Alkohol nur eine Spur von ameisensaurem Kali und kein essigsaures Kali.

Die Einwirkung der Essigsäure auf das Methylcarbylamin unterhalb 100° geht also gemäfs folgender Gleichung vor sich:

$$N\begin{cases}C''\\CH_3\end{cases} + 2\,C_2H_3O,\,OH = N\begin{cases}CHO\\CH_3\\H\end{cases} + C_2H_3O,\,O,\,C_2H_3O.$$

Methyl-carbylamin — Essigsäure — Methyl-formiamid — Essigsäure-anhydrid.

Das Methylformiamid ist eine syrupdicke, farblose, neutrale, süfsliche Flüssigkeit, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Kalilösung. Es siedet bei 180 bis 185°. Bei der Behandlung mit Kali giebt es schon bei 100° Methylamin und Ameisensäure. Durch Aetzbaryt wird es bei 200° zersetzt unter Bildung von Methylamin, aber ohne dafs Methylcarbylamin wiedergebildet würde.

Es wurde oben gesagt, dafs man das Rohproduct der jetzt in Besprechung stehenden Reaction im leeren Raume

destilliren müsse; destillirt man direct unter gewöhnlichem Druck, so bräunt sich das Gemische, sowie das Thermometer über 100° gestiegen ist, und es bildet sich eine harzige Substanz in reichlicher Menge. Es schien mir, dafs diese Substanz in Folge secundärer Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das überschüssige Methylcarbylamin entstehe.

Verhalten des Aethylcarbylamins zu Essigsäure. — Die Reaction geht gerade so vor sich, wie in dem eben besprochenen Falle. Man hat gleichfalls zu vermeiden, das Gemische der beiden Körper zu erhitzen, dessen Temperatur nach einigen Minuten bis auf nahezu 100° steigt. Man mufs die Destillationen im leeren Raume vornehmen, um die Bildung einer grofsen Menge brauner Substanz zu vermeiden *).

Man erhält in derselben Weise, wie sie für den vorhergehenden Fall beschrieben wurde, eine bei 137 bis 140° siedende Flüssigkeit, welche ebenso wie vorher als Essigsäureanhydrid identificirt wurde, und eine gegen 200° übergehende syrupdicke Flüssigkeit, welche bei der Analyse 49,33 pC. C, 9,59 pC. H und 18,76 pC. N ergab, während sich nach der Formel des Aethylformiamids $N\begin{cases}CHO\\C_2H_5\\H\end{cases}$ 49,31 pC. C, 9,46 pC. H und 19,18 pC. N berechnen. Für die letztere Flüssigkeit wurde ebenso wie vorher festgestellt, dafs sie bei der Zersetzung durch Kali Aethylamin und ameisensaures Kali, aber keine Spur essigsaures Kali giebt.

Die Einwirkung der Essigsäure auf das Aethylcarbylamin ist somit :

*) Diese Substanz zeigt grünliche Färbung bevor sie sich bräunt, Und eine Spur von Verunreinigung, welche das in der oben angegebenen Weise dargestellte Aethyl- oder Methylformiamid begleitet, theilt demselben die sonderbare Eigenschaft mit, bei der Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kali eine schöne rosenrothe Färbung zu geben. Diese Färbung verschwindet schliefslich bei dem Erhitzen.

$$N\begin{Bmatrix} C'' \\ C_2H_5 \end{Bmatrix} + 2\,C_2H_3O,\,OH = N\begin{Bmatrix} CHO \\ C_2H_5 \\ H \end{Bmatrix} + C_2H_3O,\,O,\,C_2H_3O$$

Aethyl-carbylamin	Essig-säure	Aethyl-formiamid	Essigsäure-anhydrid.

Die Thatsache, dafs bei der Einwirkung der Carbylamine auf Essigsäure durch das der letzteren direct entzogene Wasser neben Essigsäureanhydrid alkoholradicalhaltige Formiamide gebildet werden, geht, unerwartet wie sie ist, doch der Umwandlung der Carbylamine zu denselben Formiamiden parallel, welche die ersteren durch das Wasser bei Einwirkung unorganischer Säuren erleiden.

Synthese der Paramonochlorbenzoësäure;

von *Carl Müller* aus Cassel.

Bekanntlich hat Carius die Benzoësäure synthetisch dargestellt, auf dem Wege der gleichzeitigen Oxydation von Ameisensäure und Benzol (der Oxydation von Benzol), wofür er folgende Reaction nachwies *) :

$$C_6H_6 + CH_2O_2 + O = OH_2 + C_6H_5,\,CO,\,HO.$$

Derselbe deutet in seiner Abhandlung, gestützt auf einen vorläufigen Versuch, auf die Möglichkeit der Synthese der Chlorbenzoësäure auf ähnlichem Wege, d. h. durch Oxydation von Chlorbenzol, C_6H_5Cl. Es erschien von hohem Interesse, die Möglichkeit dieser Synthese näher zu prüfen, und zwar nicht allein ihrer selbst willen, sondern besonders auch, bezüglich der auf diesem Wege vielleicht zu erreichenden Schlüsse über die Constitution der drei verschiedenen

*) Diese Annalen CXLVIII, 59.

Isomerieen der Chlorbenzoësäure und etwa weiter entstehenden isomeren Phtalsäuren.

Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Carius diese Versuche über die Oxydation von Chlorbenzol in gröfserem Mafsstab fortgeführt.

Zu diesen Versuchen wurde Chlorbenzol, Siedepunkt 136°, nach Carius durch die Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol leicht und in gröfseren Quantitäten rein dargestellt, angewandt und die Oxydation in folgender Weise ausgeführt:

In mehreren grofsen Kolben wurde ein inniges Gemisch von fein zerriebenem Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (5 Theile concentrirte Schwefelsäure und 1 Theil Wasser) hergestellt, diesem das Chlorbenzol zugesetzt und umgeschüttelt, damit sich das Chlorbenzol in der Masse vertheilt und das Oxydationsgemisch besser darauf einwirkt. Das Verhältnifs der Mischung war folgendes: In jedem der Kolben ein vollständig erkaltetes Gemisch von 600 Grm. concentrirter reiner Schwefelsäure und 120 Grm. Wasser, 100 Grm. Braunstein und 50 Grm. Chlorbenzol. Unter häufigem Umschütteln liefs ich die Oxydationsmischung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf das Chlorbenzol einwirken, und vollendete die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade.

Die Producte der Oxydation sind folgende:

1) *Ameisensäure* und als Zersetzungsproduct derselben Kohlensäure, welche beim Erwärmen der Mischung ziemlich viel entwickelt wird; 2) *Paramonochlorbenzoësäure*; 3) möglicherweise *Terephtalsäure*; es entsteht ferner ein durch Alkalien, unter Bildung von Chlormetallen und Abscheidung einer humusartigen Substanz zersetzbarer chlor-

haltiger Körper und ein nach Zimmtöl riechender Körper, beide jedoch in sehr geringen Mengen.

1) *Ameisensäure.* — Um die Ameisensäure nachzuweisen, destillirt man die vor der Beendigung der Reaction mit Wasser verdünnte und abfiltrirte saure Flüssigkeit. In dem Destillat weist man die Ameisensäure wie gewöhnlich nach.

2) *Paramonochlorbenzoësäure.* — Diese Säure bildet sich in reichlicher Menge durch die Oxydation von Chlorbenzol, ähnlich wie die Benzoësäure durch Oxydation von Benzol. Sie ist gröfstentheils in dem noch unzersetzten Chlorbenzol gelöst, zum Theil auch in der sauren wässerigen Flüssigkeit und in dem unlöslichen Rückstand enthalten. Aus dem überschüssigen Chlorbenzol stellt man sie auf folgende Weise leicht rein dar:

Nachdem man nach Absetzen der ganzen Mischung die obere Flüssigkeit, welche das Chlorbenzol mit der Parachlorbenzoësäure enthält, abgegossen und durch mehrmaliges Abwaschen mit Wasser gereinigt hat, zieht man mit Natronlauge aus und trennt die alkalische Flüssigkeit von dem Chlorbenzol.

In der alkalischen Flüssigkeit ist nun die Parachlorbenzoësäure gelöst, während sich eine Spur eines braunen humusartigen Körpers, wahrscheinlich von dem zersetzten zweiten chlorhaltigen (chinonartigen?) Körper herrührend, ausscheidet. Setzt man zu der alkalischen Lösung verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich die Säure aus. Diese ist jedoch noch nicht ganz rein. Durch Zusatz von Barytwasser in das Baryumsalz verwandelt, wurde dieses durch Thierkohle von etwaiger Färbung befreit und dann durch Salzsäure zersetzt; so wurde sofort eine weifse, schöne, in feinen Nadeln krystallisirte Substanz (keine ölige Abscheidung oder milchige Trübung) erhalten, welches die *ganz reine* Säure ist.

Ich habe sie analysirt und mehrere ihrer Eigenschaften bestimmt.

Die freie Säure über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrocknet :

0,1551 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3038 Kohlensäure und 0,0490 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5ClO_2$
Kohlenstoff	53,42	53,67
Wasserstoff	3,51	3,19.

Die Chlorbestimmung nach der Methode von Carius ergab aus 0,1180 Grm. Substanz 0,0965 AgCl und 0,0021 Ag.

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Chlor	21,97	22,68.

Baryumsalz in Prismen und Blättchen krystallisirt :

0,3765 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0510 Wasser, entsprechend 13,54 pC.; berechnet für die Formel $C_{14}H_8BaCl_2O_4 + (OH_2)_4$ 13,84 pC. Wasser.

Bestimmung des Baryums : 0,3255 Grm. bei 110° getrocknetes Salz gaben 0,1685 schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8BaCl_2O_4$
Baryum	30,41	30,58.

Die über Schwefelsäure getrocknete reine Säure schmilzt bei etwa 235° C. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, dagegen ist sie sehr schwer in Wasser löslich.

Ich habe ihre Löslichkeit in Wasser auf folgende Weise bestimmt :

Einen grofsen Kolben mit destillirtem Wasser und einem Ueberschufs der Säure gefüllt, erwärmte ich einige Zeit auf dem Wasserbade und liefs ihn dann bei einer Temperatur von 16° mehrere Stunden stehen. Hierauf filtrirte ich nach mehrmaligem Umschütteln und füllte von dem Filtrat einen Literkolben voll, setzte dann etwas Barytwasser zu, und nachdem ich den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ge-

fällt hatte, dampfte ich das Ganze bis zu einem kleinen Volumen ein und trennte das kohlensaure Baryum durch Filtration von der Flüssigkeit. Hierauf fällte ich durch Schwefelsäure den Baryt aus dem Filtrat und bestimmte denselben. Ich fand 0,1408 Grm. schwefelsaures Baryum. Hieraus berechnen sich auf 1000 Theile Wasser von 16° 0,1891 Theile oder auf 5288 Theile Wasser 1 Theil Säure.

Die Säure sublimirt in feinen nadelförmigen Prismen und Blättchen.

Um die Parachlorbenzoësäure aus der sauren wässerigen Flüssigkeit zu gewinnen, zieht man dieselbe mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers neutralisirt man mit Barytwasser und scheidet aus der Lösung durch Salzsäure die Parachlorbenzoësäure aus.

Die in dem unlöslichen Rückstand enthaltene Parachlorbenzoësäure zieht man mit Natronlauge aus und fällt sie durch Schwefelsäure, verwandelt sie dann, wie vorher angegeben, durch Barytwasser in das Baryumsalz und fällt sie durch Salzsäure aus.

Durch die vorstehenden Versuche ist erwiesen, dafs durch die Oxydation von Chlorbenzol die eine der drei isomeren Chlorbenzoësäuren, die Paramonochlorbenzoësäure, entsteht, ähnlich der Synthese der Benzoësäure aus Benzol:

$$C_6H_5Cl + CH_2O_2 + O = OH_2 + C_6H_4Cl, CO, HO.$$

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, das Vorkommen der Phtalsäure in den Producten der Oxydation aufzufinden.

Eben so habe ich auch auf keine Weise das Vorhandensein von Terephtalsäure mit Sicherheit nachweisen können, indem die Spuren einer zweiten schwerlöslichen Säure, welche ich erhielt, zu unbedeutend waren, um auch nur ihre Zusammensetzung festzustellen. Daraus wird noch mehr erwiesen, dafs, wie auch schon bei der Synthese der Phtal-

säure aus Benzol und Benzoësäure, diese Dicarbonsäuren erst aus den vorgängig gebildeten Monocarbonsäuren entstehen.

Ich hebe hervor, dafs ich mit der Untersuchung der Oxydationsproducte der *drei* isomeren Modificationen der Monochlorbenzoësäure schon beschäftigt bin, und dafs ich Ursache habe, zu vermuthen, dafs es die Paramonochlorbenzoësäure sein wird, welche vorzugsweise Terephtalsäure liefert.

Dafs dieses wahrscheinlich nicht scharf der Fall sein wird, geht aus den interessanten Befunden von Oudemans *) hervor, welcher in den unlöslichen Rückständen von der Synthese der Phtalsäure aus Benzoësäure nach Carius auch Terephtalsäure auffand; dennoch hoffe ich diese Reactionen zu einer Entscheidung über die Isomerieen dieser Säuren benutzen zu können.

Vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Carius ausgeführt.

Marburg, März 1869.

Neue Bildungsweise der Aethylschwefelsäure;

von *W. Heufser.*

Die Untersuchungen von Carius über Entstehung und Eigenschaften der neutralen und sauren Aether der schwefligen Säure hatten gezeigt, dafs die Producte der Einwirkung von Chlorschwefel auf wasserfreien Alkohol sind: schweflige Säure, Chlorwasserstoff, Schwefel (Mercaptan, Chlor-

*) Zeitschr. f. Chem. 1869, 84.

thionyl), neutraler Aether der schwefligen Säure und geringe Mengen einer von Carius nicht näher untersuchten Säure, von der er vermuthete, sie sei äthylschweflige Säure, oder, da sie besonders bei Methylalkohol erhalten wurde, methylschweflige Säure *). Ferner fand Carius, dafs die neutralen Aether der schwefligen Säure durch Alkalien fast immer vollständig in schwefligsaure Salze und Alkohol zerlegt werden, indem er allerdings Anfangs kleine Mengen von Salzen der sauren Aether der schwefligen Säure erhielt, von denen er sich aber später überzeugte, dafs sie äthylschwefelsaure Salze seien, wahrscheinlich allein entstanden durch die Einwirkung der durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft entstandenen Schwefelsäure auf den vorhandenen Alkohol; besonders entscheidend ist in dieser Hinsicht aber der Versuch von Carius der Einwirkung von Schwefligsäuregas auf in absolutem Alkohol gelöstes Kaliumäthylat oder aufgeschlämmtes Baryumoxyd **), wobei sich auf keine Weise Salze der äthylschwefligen Säure erhalten liefsen, sondern nur schwefligsaure Salze entstanden, so dafs dadurch erwiesen war, dafs die sauren Aether der schwefligen Säure weder direct aus schwefliger Säure und Alkohol, noch durch Zerlegen der neutralen Aether entstehen. — In neuerer Zeit hat nun aber Warlitz***) gezeigt, dafs durch Zerlegen von neutralem schwefligsaurem Aethyl durch wässerige Kalilösung bei möglichst niedriger Temperatur dennoch äthylschwefligsaures Salz, aber in einer von der bekannten verschiedenen isomeren Modification erzeugt wird. Durch diese Beobachtung gewinnt die oben erwähnte, durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol in geringer Menge als Nebenpro-

*) Diese Annalen CX, 209.

**) Daselbst CXIV, 142.

***) Daselbst CXLIII, 72.

duct auftretende organische Säure ein neues Interesse, welche Säure ich auf Veranlassung des Herrn Professor Carius in gröfserer Menge dargestellt und untersucht habe.

Die Versuche wurden theils mit Halbchlorschwefel, theils mit bei mittlerer Temperatur gesättigtem braunem Chlorschwefel angestellt, wobei eine Verschiedenheit der Resultate nur insofern beobachtet werden konnte, als im letzteren Falle gröfsere Mengen von Gasen entstanden. Ferner sorgte ich dafür, dafs der Zutritt des Sauerstoffs vermieden war, damit nicht Schwefelsäure und damit Aethylschwefelsäure gebildet werden konnte, was durch die Entwickelung der grofsen Menge von Gas sehr erleichtert wird.

Carius hatte bei seinen Versuchen die Säure in der Weise gewonnen, dafs er nach völliger Zersetzung des Chlorschwefels aus dem vom Schwefel abgeschiedenen Producte erst den überschüssigen Alkohol, darauf den Schwefligsäureäther abdestillirte und den braunen Rückstand durch Verwandeln in Baryumsalz von der reichlich vorhandenen Schwefelsäure trennte. Ich schlug bei einem ersten Versuch denselben Weg ein, erhielt eben so in sehr kleiner Menge ein lösliches Baryumsalz, welches seinen Eigenschaften nach wohl äthylschwefligsaures Baryum sein kann, war aber eben so wenig, wie Carius, im Stande, dieſs sicher zu entscheiden, da seine Menge zu klein war. — Da bei diesem Versuch, wie gesagt, der Zutritt des Sauerstoffs sorgfältig abgeschlossen war, so mufste es sehr auffallen, dafs dennoch so reichliche Mengen von Schwefelsäure vorhanden waren, und die Vermuthung lag nahe, dafs dieselbe in Folge secundärer Zersetzung auftrete. Ich verfuhr daher bei späteren Versuchen so, dafs nach vollendeter Zersetzung des Chlorschwefels bei möglichst niederer Temperatur die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit sofort durch Zusatz von Wasser möglichst vom Schwefligsäureäther befreit und die klare wässerige

Flüssigkeit direct mit Barythydrat neutralisirt wurde. Die vom ausgeschiedenen schwefligsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit enthielt nicht unerhebliche Mengen eines organischen Baryumsalzes, neben etwas Chlorbaryum; sie wurde auf dem Wasserbade verdampft, durch Zufügen von Alkohol der gröfste Theil des Chlorbaryums und durch Krystallisiren der Rest desselben abgetrennt. Bei dem Abdampfen der zuerst erhaltenen Lösung dieses Baryumsalzes verbreitete sich ein starker, dem Mercaptan ähnlicher Geruch, offenbar herrührend von kleinen Mengen Mercaptan oder Schwefeläthyl, die, wie schon Carius fand, in der Reaction von Chlorschwefel auf Alkohol auftreten. Das erhaltene gereinigte Baryumsalz krystallisirt in den Formen des äthylschwefelsauren Baryums — $(C_2H_5)_2\overset{''}{B}aS_2O_8(OH_2)_2$ — und zeigte sich identisch mit demselben, während äthylschwefligsaures Salz in einer der beiden bekannten Modificationen nicht aufgefunden werden konnte.

In Rücksicht auf den Versuch von Warlitz habe ich endlich für nöthig gehalten, noch einen dritten Weg einzuschlagen. Da nämlich Warlitz fand, dafs das von ihm erhaltene isomere äthylschwefligsaure Kalium beim Abdampfen seiner Lösung im Wasserbade insofern verändert wurde, dafs das erhaltene Salz nicht mehr die characteristische Zersetzbarkeit in schwefelsaures Salz und Sulfäthyl zeigte, so habe ich, um die von ihm vermuthete isomere Umänderung oder Sauerstoffaufnahme von etwa bei meinen Versuchen auch entstehendem isomerem äthylschwefligsaurem Salz zu verhüten, die durch Neutralisation mit Barythydrat erhaltene Flüssigkeit im stark luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abgedunstet. Nachdem dann das Chlorbaryum, wie oben, entfernt war, erhielt ich indessen eben so nur gewöhnliches äthylschwefelsaures Baryum. Ferner habe ich mich überzeugt, dafs die erst erhaltene, mit Barythydrat neutralisirte

Lösung schon die bekannte Reaction der Aethylschwefelsäure — beim Kochen ihrer wässerigen Lösung Schwefelsäure zu bilden — zeigte.

Um aber endlich jeden Zweifel darüber auszuschliefsen, dafs die Aethylschwefelsäure als directes Product der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol auftrete, habe ich noch die Zersetzung von neutralem schwefligsaurem Aethyl durch *Barythydrat* untersucht, welche bei meinen Versuchen insofern in Betracht kommt, als durch Vermischen mit Wasser das schwefligsaure Aethyl wohl nicht vollständig aus der alkoholischen Lösung abgeschieden werden kann. — Diese Versuche wurden Anfangs in alkoholisch-wässeriger Lösung angestellt, indem zu einem in Eiswasser abgekühlten Gemisch von *überschüssigem Barythydrat* in wässeriger Lösung und dem etwa gleichen Volum Alkohol nach und nach mit absolutem Alkohol gemischtes schwefligsaures Aethyl gesetzt wurde. Die Zersetzung findet hier viel rascher statt, als wenn kein Alkohol zugesetzt worden war; die Resultate sind aber völlig dieselben. Später stellte ich den Versuch so an, dafs zu *überschüssigem* Barythydrat in *verdünnter* wässeriger Lösung in der Kälte (die Reaction ist bei 0° genau dieselbe wie bei bis gegen 20°) schwefligsaures Aethyl allmälig und unter häufigem Schütteln zugefügt wurde. Die Zersetzung desselben erfordert hier längere Zeit, so dafs die Zerlegung von 100 Grm. neutralen schwefligsauren Aethyls in einem Falle mehrere Tage Zeit erforderte. Die Producte dieser Zersetzung waren dieselben, wie sie von Carius schon beobachtet wurden, nämlich allein schwefligsaures Salz und Alkohol, und selbst bei Anwendung bedeutender Mengen von schwefligsaurem Aethyl konnte keine Spur eines organischen Baryumsalzes erhalten werden. Auch war der Grund dieser Wiederholung der Versuche von Carius nur der, dafs Letzterer bei der Zersetzung stets umgekehrt verfahren,

nämlich das schwefligsaure Aethyl im Ueberschufs verwendet hatte.

Diese Versuche beweisen, dafs aus neutralem schwefligsaurem Aethyl und Barythydrat auf *keine* Weise äthylschwefligsaures Baryum oder ein Isomeres desselben entstehen kann, und sie machen es wahrscheinlich, dafs das von Warlitz aufgefundene isomere äthylschwefligsaure Salz *nur* unter Anwendung von Kalium- oder allenfalls Natriumhydrat entstehen wird. Ich kann daher nicht umhin, zu vermuthen, dafs die Entstehung des isomeren äthylschwefligsauren Kaliums von Warlitz an die Gegenwart des zugleich entstehenden schwefligsauren Kaliums gebunden ist.

Zur Characterisirung des wie oben beschrieben erhaltenen und gereinigten Baryumsalzes führe ich noch an, dafs dasselbe grofse wasserhelle vierseitige Tafeln darstellt, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Baryumbestimmung ergab aus 0,3800 Grm. des lufttrockenen Salzes 0,2104 schwefelsaures Baryum; die Elementaranalyse lieferte aus 0,4886 Substanz 0,2023 Kohlensäure und 0,1564 Wasser.

	Gefunden	Berechnet aus $(C_2H_5)_2\overset{''}{B}aS_2O_8(OH_2)_2$
Kohlenstoff	11,29	11,34
Wasserstoff	3,54	3,31
Schwefel		15,13
Baryum	32,55	32,38
Sauerstoff		37,84
		100,00.

Hiernach ist das untersuchte Salz *äthylschwefelsaures Baryum*, $(C_2H_5)_2\overset{''}{B}aS_2O_8 . (OH_2)_2$. Es zeigte dieselben Reactionen und dieselben äufseren Eigenschaften wie das in gewöhnlicher Weise dargestellte Salz. Wenn man durch Ausfällen des Baryums durch Schwefelsäure die freie Säure darstellt und deren Lösung verdampft, so erhält man Aethyl-

alkohol und Schwefelsäure; eben so zerfällt das Salz beim Kochen der Lösung in schwefelsaures Baryum und Alkohol.

Hinsichtlich des Vorgangs bei der beschriebenen Bildung von Aethylschwefelsäure hebe ich hervor, dafs derselbe wohl nicht eine ursprünglich einfache Reaction sein kann, sondern auf einer secundären Erscheinung beruht. Obwohl nun eine Erklärung dafür nur hypothetisch aufgestellt werden kann, so scheint mir doch die Annahme am Wahrscheinlichsten, dafs der Halbchlorschwefel, Cl_2SS, sowohl wenn er rein, als auch mit Cl_4S gemischt, als brauner Chlorschwefel angewendet wird, bei Einwirkung auf Alkohol zum Theil wenigstens sich ähnlich zersetzt, wie bei Einwirkung auf Wasser oder wässerige Alkalien, nämlich unter Bildung von unterschwefliger Säure oder vielleicht einem noch unbekannten Aether derselben. Letzterer könnte dann in zweierlei Weise zerfallen:

$$O_2\left\{\begin{matrix}SOS\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right. = S + O_2\left\{\begin{matrix}SO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$$

oder

$$\left(O_2\left\{\begin{matrix}SOS\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right.\right)_4 = \left(O_2\left\{\begin{matrix}SO_2\\C_2H_5.H\end{matrix}\right.\right)_2 + S_4 + S\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right..$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Carius ausgeführt.

Marburg, Februar 1869.

Ueber das Stickstoffbor;

von *M. Darmstadt.*

Bei Versuchen über das Stickstoffbor hat Hr. Darmstadt gefunden, dafs es auch leicht durch Erhitzen von Borsäure mit Harnstoff erhalten werden kann. Man nimmt

auf 1 Theil geschmolzener, sehr fein geriebener Borsäure $1^1/_2$ bis 2 Theile Harnstoff, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten Porcellantiegel, zuletzt bis zum vollen Glühen. Die entstehende leichte, wie gesinterte Masse wird fein gerieben und mit heifsem Wasser ausgewaschen, dem man zur rascheren Absetzung des Stickstoffbors einige Tropfen Salzsäure zumischt.

Herr Darmstädt kam in Betreff der Zusammensetzung des auf verschiedenen Wegen dargestellten Stickstoffbors zu demselben Resultat, welches die früheren Analysen *) gegeben hatten. Immer zeigt ein Verlust, dafs der Verbindung BN stets einige Procente unauswaschbarer Borsäure beigemengt bleiben. Den Borgehalt bestimmte er nach der von mir angewandten Methode, durch Schmelzen mit salpetersaurem Blei; den Stickstoffgehalt durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure bis zu 160 bis 200°, wobei die Verbindung vollständig in Borsäure und Salmiak verwandelt wird. Aus letzterem wurde das Ammoniak durch Platinchlorid abgeschieden.

Herr Darmstadt fand bestätigt, dafs das Stickstoffbor bei mäfsiger Glühhitze in trockenem Chlorgas nicht verändert wird, dafs es aber dadurch die Eigenschaft, in der Kante einer Flamme zu leuchten, im höchsten Grade erhält. Bei sehr starker Glühhitze dagegen wird es unter Bildung von Chlorbor zersetzt, wiewohl auch dann nur sehr langsam. Joddampf war ohne Wirkung, eben so trockenes Wasserstoffgas. *W.*

*) Diese Annalen LXXIV, 70.

Ausgegeben den 27. Juli 1869.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLI. Bandes drittes Heft.

Untersuchungen über das Trimethylbenzol.

Erste Abhandlung.

Ueber das Trimethylbenzol, welches durch Einführung eines Methylatoms in das Xylol entsteht;

von *Rud. Fittig* und *Karl Laubinger.*

Durch die Untersuchungen des Einen von uns über das Mesitylen ist mit Sicherheit nachgewiesen, dafs dieser Kohlenwasserstoff ein Trimethylbenzol ist. Das Mesitylen ist indefs nur eine bestimmte Modification des Trimethylbenzols und sehr wahrscheinlich diejenige, in welcher die drei Methylatome abwechselnd im Benzolkern gruppirt sind. Die Theorie macht die Existenz von wenigstens noch zwei anderen Modificationen des Trimethylbenzols wahrscheinlich, in denen die Methylatome auf andere Weise als im Mesitylen gruppirt sind. Eine von diesen Modificationen ist der Kohlenwasserstoff, den man mit den Namen „Cumol aus Steinkohlentheer" oder „Pseudocumol" bezeichnet hat, und der dadurch scharf characterisirt und vom Mesitylen leicht zu unterscheiden ist, dafs er eine gut krystallisirende, bei 73° schmelzende Monobromverbindung $C^9H^{11}Br$ liefert *). Das

*) Beilstein u. Kögler, diese Annalen CXXXVII, 328.

Pseudocumol ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber nach unserer Meinung konnten die bisher gemachten und zum Theil in direktem Widerspruch mit einander stehenden Angaben verschiedener Chemiker nur wenig zur wirklichen Kenntnifs desselben beitragen, weil zu allen diesen Untersuchungen kein reines Pseudocumol, sondern ein durch fractionirte Destillation aus dem Steinkohlentheer abgeschiedenes, nahezu constant zwischen 164 und 167° siedendes Product verwandt wurde, welches, wie der Eine von uns vor Kurzem *) gezeigt hat und in der dritten Abhandlung über diese Untersuchungen noch sicherer nachweisen wird, ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe ist, unter denen das Pseudocumol nur einen sehr geringen Bruchtheil des Ganzen ausmacht. Alle Versuche von Beilstein und dessen Schülern sind mit einem solchen Gemenge ausgeführt worden, und es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs es mittelst der jetzt üblichen Methoden, wie fractionirter Destillation, Ueberführung in die Sulfosäuren und Zerlegung dieser, absolut unmöglich ist, aus dem Steinkohlentheer reines Pseudocumol abzuscheiden. Die einzige Methode, diesen Kohlenwasserstoff rein und frei von fremden Beimengungen zu erhalten, ist die, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Ernst **) beschrieben hat, und welche darin besteht, dafs man auf die bekannte synthetische Weise ein Methylatom in das Xylol einführt. Da uns eine nähere Untersuchung des Pseudocumols und ein Vergleich desselben mit dem Mesitylen von grofser Wichtigkeit für die Kenntnifs dieser feineren Isomerieverhältnisse zu sein schien, haben wir eine gröfsere Quantität des Kohlenwasserstoffs auf diese Weise aus dem Xylol dargestellt. Die Reaction verlief

*) Diese Annalen CXLVII, 11.

**) Daselbst CXXXIX, 184.

fast immer ziemlich gleich und lieferte, wenngleich nicht die theoretische, doch immerhin eine sehr gute Ausbeute an Pseudocumol, welches durch mehrmals wiederholte fractionirte Destillation über Natrium leicht von regenerirtem Xylol und etwas unzersetzt gebliebenem Monobromxylol getrennt werden konnte. Der reine Kohlenwasserstoff siedete constant bei 166°.

I. *Substitutionsproducte des Pseudocumols.*

1. *Mononitropseudocumol*, $C^9H^{11}(NO^2)$. — Diese Verbindung entsteht, wenn man den Kohlenwasserstoff tropfenweise in abgekühlte rauchende Salpetersäure fallen läfst und die entstandene Lösung in kaltes Wasser gieſst. Der abgeschiedene feste Niederschlag ist die reine Verbindung, die man nur in etwas Alkohol zu lösen braucht, um sie in guten Krystallen zu erhalten. Wir haben diese Verbindung in ansehnlicher Menge auch als Nebenproduct bei der Oxydation des Pseudocumols mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Wird die nach Beendigung der Oxydation erhaltene Masse mit viel Wasser versetzt und destillirt, so geht anfänglich mit den Wasserdämpfen ein Gemenge von Nitropseudocumol mit den nachher zu beschreibenden Säuren über, und man braucht nur das Destillat mit kohlensaurem Natrium alkalisch zu machen und von Neuem zu destilliren, so geht reines, schon in der Kühlröhre erstarrendes Nitropseudocumol über. Es krystallisirt aus Alkohol leicht in fast vollständig farblosen, das Licht stark brechenden zolllangen Prismen, die bei 71° schmelzen und sich am Lichte gelb färben. Die Angaben von Schaper*) über diese Verbindung sind richtig. Vom isomeren Nitromesitylen unterscheidet es sich, aufser durch seinen um 30° höher liegenden Schmelzpunkt,

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 12.

sehr wesentlich dadurch, dafs es sich in kalter rauchender Salpetersäure ohne Veränderung auflöst, während das Nitromesitylen so aufserordentlich leicht in die Dinitroverbindung übergeht, dafs sich schon beim Eintröpfeln von Mesitylen in kalte rauchende Salpetersäure fast nur Dinitromesitylen bildet.

Die Reductions- und Oxydationsproducte des Nitropseudocumols sind von Schaper *) beschrieben worden, und diese Verbindungen sind, da Schaper von der reinen Nitroverbindung ausgegangen ist, als wirkliche Derivate des Pseudocumols anzusehen.

2. *Dinitropseudocumol.* — Wir haben diese Verbindung in reinem Zustande nicht erhalten können. Wenn man die Lösung des Kohlenwasserstoffs oder der Mononitroverbindung in rauchender Salpetersäure längere Zeit in gelindem Sieden erhält und dann in Wasser schüttet, so scheidet sich ein halbflüssiger, gelblich-weifser klebriger Niederschlag ab. Dieser wurde zuerst mit kohlensaurem Natrium behandelt, um etwaige Oxydationsproducte zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten lieferte diese Lösung ein krystallinisches Pulver neben einem gelblichen Oel. Das feste Pulver liefs sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen und erwies sich als Trinitropseudocumol, die flüssige Verbindung dagegen konnten wir nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten. Wir haben uns aber durch einen Versuch überzeugt, dafs sie beim Behandeln mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure leicht und vollständig in Trinitropseudocumol übergeht. Da die Mono- und Trinitroverbindung beide gut krystallisirende Körper sind, so kann diese flüssige Verbindung kaum etwas anderes als die Dinitroverbindung sein.

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 12 und Dessen Inaugural-Dissertation, Göttingen 1867.

3. *Trinitropseudocumol*, $C^9H^9(NO^2)^3$. — Das Verhalten des Pseudocumols gegen ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Salpetersäure ist sehr characteristisch. Tröpfelt man den Kohlenwasserstoff unter öfterem Umschütteln in das kalt gehaltene Säuregemisch, so scheidet sich sehr bald eine feste Krystallmasse ab, die bei hinreichendem Zusatz von Kohlenwasserstoff die ganze Masse breiartig macht. Erwärmt man nachher noch einige Zeit gelinde, so entwickeln sich reichliche Dämpfe von Untersalpetersäure, ohne dafs sich die Krystalle wieder auflösen. Die Masse wurde nach kurzem Erwärmen in kaltes Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natrium und schliefslich wieder mit Wasser ausgewaschen, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol gereinigt. Das Trinitropseudocumol ist in Alkohol, selbst in siedendem, aufserordentlich schwer löslich. Aus dieser Lösung scheidet es sich bei sehr langsamem Erkalten in kleinen, sternförmiggruppirten, harten farblosen Nadeln ab. Ein besseres Lösungsmittel ist Benzol oder Toluol, wovon es namentlich in der Hitze sehr leicht gelöst wird. Beim langsamen Erkalten oder freiwilligen Verdunsten dieser Lösung krystallisirt es in kurzen, ziemlich dicken, farblosen und durchsichtigen, harten quadratischen Prismen. Es läfst sich zwischen Uhrgläsern ohne Zersetzung sublimiren. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol und der aus Benzol krystallisirten, wie auch der sublimirten Verbindung wurde übereinstimmend und ganz constant bei 185° gefunden.

I. 0,2572 Grm. gaben 0,4035 CO^2 = 0,11004 C, und 0,0825 H^2O = 0,00916 H.

II. 0,264 Grm. gaben 0,4062 CO^2 = 0,11078 C, und 0,0836 H^2O = 0,00929 H.

III. 0,1944 Grm. gaben 29,3 CC. Stickgas bei 21° und 746 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^9	108	42,35	42,78	41,96	—
H^9	9	3,53	3,56	3,52	—
N^3	42	16,47	—	—	17,03
O^6	96	37,65	—	—	—
	255	100,00.			

4. *Reductionsproducte des Trinitropseudocumols.* — Reines Trinitropseudocumol wurde in einer Retorte mit Alkohol übergossen, etwas concentrirtes wässeriges Ammoniak hinzugesetzt und durch die Masse vier Stunden lang ein Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas geleitet. Anfänglich erwärmte sich die Flüssigkeit freiwillig, nachher wurde sie auf einer dem Siedepunkte nahen Temperatur gehalten. Die tief rothbraune Lösung wurde darauf auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme behandelt, bis Ammoniak im Filtrat keine Trübung mehr erzeugte. Der jetzt noch bleibende Rückstand, der möglicherweise noch das erste Reductionsproduct, das Dinitroamidopseudocumol, enthielt, wurde wie früher bei der Darstellung der Basen aus Trinitromesitylen *), mit ziemlich concentrirter Salzsäure (2 Vol. rauchende Säure und 1 Vol. Wasser) ausgekocht und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es entstand ein reichlicher hellgelber flockiger Niederschlag, der gesammelt, zwischen Fliefspapier getrocknet und in Alkohol gelöst wurde. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich zuerst dunkelgelbe Krystalle, dann eine theerige amorphe Masse ab. Um die Krystalle weiter zu reinigen, lösten wir sie nochmals in ziemlich concentrirter Salzsäure auf, fällten diese Lösung wieder mit Wasser und lösten den

*) Vgl. diese Annalen CXLI, 138.

strohgelben Niederschlag wieder in Alkohol. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden sich anfänglich wieder gelbbraune Nadeln ab; die gröfste Menge der Verbindung hatte sich aber wieder in ein dunkeles theeriges Product verwandelt. Die Krystalle schmolzen ziemlich genau bei 187°. Ihre Analyse gab keine für eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen. Offenbar war die Verbindung, wie auch ihr Aussehen zeigte, nicht genügend rein. Es gelang uns aber nicht, sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol reiner zu erhalten, weil bei jeder Operation wieder ein Theil derselben sich zersetzte. Bei einem Versuch, sie durch Sublimation zu reinigen, erhielten wir einige dunkelgelbe, durchsichtige längliche Blättchen, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 187° lag; aber die gröfste Menge der Substanz hatte sich zersetzt. Die grofse Aehnlichkeit, welche diese Verbindung im chemischen Verhalten mit dem Dinitroamidomesitylen zeigt, ihre Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, ihre Eigenschaft sich in heifser concentrirter Salzsäure zu lösen und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt zu werden, lassen wohl keinen Zweifel, dafs sie *Dinitroamidopseudocumol*, $C^9H^9(NO^2)^2NH^2$, ist. Wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet, wird man diese Verbindung trotz ihrer leichten Zersetzbarkeit vielleicht in reinem Zustande erhalten können. Wir hatten bei dem obigen Versuch aus einer ziemlich grofsen Menge von Trinitroverbindung nur eine verhältnifsmäfsig kleine Menge davon erhalten, und wir waren nicht glücklicher, als wir, speciell um diese Verbindung in etwas gröfserer Menge darzustellen, eine ansehnliche Menge von Trinitroverbindung nur eine Stunde lang in der oben beschriebenen Weise behandelten.

Leichter liefs sich die aus der eingedampften Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgezogene Base in reinem Zustande erhalten. Aus der salzsauren Lösung schied sie sich

auf Zusatz von Ammoniak als ein hellgelber Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirte sie in sehr hübschen gelben glänzenden Nadeln, die nach abermaligem Umkrystallisiren aus Wasser chemisch rein waren.

I. 0,167 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,3654 CO^2 = 0,09965 C, und 0,0978 H^2O = 0,01087 H.

II. 0,1704 Grm. gaben 0,3713 CO^2 = 0,10126 C, und 0,1054 H^2O = 0,01171 H.

III. 0,207 Grm. gaben 0,4587 CO^2 = 0,1251 C, und 0,128 H^2O = 0,01422 H.

IV. 0,1925 Grm. gaben 28,2 CC. Stickgas bei 23°,5 und 748 MM. Druck.

Berechnet für $C^9H^9(NO^2)(NH^2)^2$		Gefunden				Berechnet für $C^9H^{10}(NO^2)NH^2$	
		I.	II.	III.	IV.		
C^9	108	59,67	59,42	60,43	—	C^9 108	60,00
H^{13}	13	6,51	6,87	6,87	—	H^{12} 12	6,67
N^3	42	—	—	—	16,17	N^2 28	15,55
O^2	32	—	—	—	—	O^2 32	17,78
	195	100,00				180	100,00.

Diese Analysen machen es unzweifelhaft, dafs die Base nicht, wie man hätte erwarten sollen, Nitrodiamidopseudocumol, sondern Nitroamidopseudocumol war. Die Entstehung dieser Base aus der Trinitroverbindung erschien uns so unwahrscheinlich, dafs wir anfänglich glaubten, die von uns benutzte Trinitroverbindung wäre noch mit der Dinitroverbindung verunreinigt gewesen; allein wir haben den Versuch mehrmals mit gut ausgebildeten Krystallen von Trinitropseudocumol, von deren Reinheit wir uns durch eine vorherige Analyse überzeugt hatten, wiederholt und immer dieselbe Base erhalten. Die Reaction bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff mufs demnach so verlaufen, dafs sich zuerst aus der Trinitroverbindung die vorhin erwähnte sehr unbeständige Dinitroamidoverbindung $C^9H^9(NO^2)^2NH^2$ bildet; diese geht

bei weiterer Einwirkung offenbar zuerst in die Diamidoverbindung $C^9H^9NO^2, NH^2, NH^2$ über, welche dann ihrerseits sofort in der Weise weiter reducirt wird, dafs die eine Amidogruppe als Ammoniak austritt und durch ein Atom Wasserstoff ersetzt wird. Eine ähnliche Reaction hat Hofmann *) bei der Reduction von Nitrobenzonitril beobachtet, welches dabei sehr leicht unter Bildung von Ammoniak wieder in Benzonitril zurückverwandelt wird; ja es ist bekannt, dafs selbst bei der Anilindarstellung, wenn das Reductionsmittel (Eisen und Essigsäure) im Ueberschufs angewandt wird, Ammoniak und Benzol gebildet werden. Mit welcher Leichtigkeit unter gewissen Verhältnissen die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, haben neuerdings auch die Versuche von Hübner und Petermann **) gezeigt. — Die Diamidoverbindung C^9H^9, NO^2, NH^2, NH^2 mufs, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, mit ausnehmender Leichtigkeit die eine Amidgruppe verlieren; denn wir haben bei verschiedenen Versuchen, bei welchen das Reductionsmittel ungleich lange einwirkte, nie eine Spur einer anderen Base, als die Amidonitroverbindung erhalten. — Das Trinitropseudocumol unterscheidet sich durch die Leichtigkeit, mit welcher es von Reductionsmitteln angegriffen wird, sehr auffällig von dem isomeren Trinitromesitylen. Die letztere Verbindung kann einen ganzen Tag lang in der eben beschriebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, ohne dafs die Reduction sich über die Bildung von Dinitroamidomesitylen hinaus erstreckt. Höchstens treten dabei Spuren von Nitrodiamidomesitylen auf. Beim Trinitropseudocumol dagegen reicht ein einstündiges Behandeln hin, um es nahezu vollständig in Amidonitropseudocumol zu verwandeln.

*) Ber. d. chem. Gesellschaft in Berlin 1868, S. 194.

**) Diese Annalen CXLIX, 148.

Das Amidonitropseudocumol krystallisirt aus siedendem Wasser und aus Alkohol in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln. In siedendem Wasser ist es ziemlich schwierig löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. In reinem Zustande läßt es sich ohne Zersetzung sublimiren. Der Schmelzpunkt der sublimirten, wie der aus Wasser und aus Alkohol krystallisirten Verbindung wurde genau bei 137° gefunden.

Salzsaures Amidonitropseudocumol, $C^9H^{10}, NO^2, NH^2 + HCl$, krystallisirt sehr leicht in gut ausgebildeten, fast farblosen quadratischen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,4438 Grm. des bei 70° getrockneten Salzes gaben 0,2908 AgCl = 0,07345 HCl.

	Berechnet		Gefunden
C^9H^{10}, NO^2, NH^2	180	83,14	—
HCl	36,5	16,86	16,55
	216,5	100,00.	

Schwefelsaures Amidonitropseudocumol, $2(C^9H^{10}, NO^2, NH^2) H^2SO^4 + H^2O$. — Krystallisirt leicht in farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden Blättchen. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig und auch in siedendem ziemlich schwer löslich. Es ist weniger löslich, als das salzsaure Salz; denn wenn man die kalte, gesättigte Lösung des letzteren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheiden sich nach wenig Augenblicken Krystalle des schwefelsauren Salzes ab.

0,5078 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° nach und nach 0,0202 Wasser und gaben 0,2451 $BaSO^4$ = 0,10309 H^2SO^4.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^{10}, NO^2, NH^2)$	360	75,64	—
H^2SO^4	98	20,58	20,30
H^2O	18	3,78	3,97
	476	100,00.	

Durch die Schwerlöslichkeit und das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen dieser beiden Salze ist das Amidonitropseudocumol sehr gut characterisirt.

5. *Bromsubstitutionsproducte des Pseudocumols.* — Das Verhalten des Pseudocumols gegen Brom ist sehr characteristisch. Tröpfelt man letzteres in kleine Mengen des kalt gehaltenen Kohlenwasserstoffs, so verschwindet die Farbe des Broms fast momentan und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem festen Krystallbrei. Unterbricht man jetzt die Operation und löst die Masse in heifsem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten reines *Monobrompseudocumol* $C^9H^{11}Br$ aus. Diese Verbindung ist schon von Beilstein und Kögler *) und später von Ernst und Fittig **) beschrieben worden. Wenn man aber mit dem Zutröpfeln von Brom fortfährt, so kommt sehr bald ein Moment, wo die ganze Masse wieder vollständig flüssig ist, indem sich augenscheinlich eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Dibromverbindung bildet (vgl. hierüber diese Annalen CXLVII, 14). Bei fortgesetztem Zusatz von Brom erstarrt die Masse dann abermals, und jetzt ist die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in *Tribrompseudocumol* $C^9H^9Br^3$ übergeführt, auf welches das Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter einwirkt. Das Tribrompseudocumol ist von dem Einen von uns schon bei einer früheren Gelegenheit ***) dargestellt und beschrieben worden. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, bei sehr langsamem Erkalten in zolllangen, aber sehr dünnen, farblosen, biegsamen Nadeln, die bei 225 bis 226° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen.

*) Diese Annalen CXXXVII, 323.

**) Daselbst CXXXIX, 188.

***) Daselbst CXLV, 139.

0,2168 Grm. gaben 0,2445 AgBr = 0,14659 Br.

	Berechnet		Gefunden
C^9H^9	117	32,77	—
Br^3	240	67,23	67,61
	357	100,00.	

Wir haben diese Verbindung sorgfältig mit dem isomerischen Tribrommesitylen *) verglichen, und zu dem Zweck auch eine heifse alkoholische Lösung des letzteren Körpers sehr langsam (in heifsem Wasser) erkalten lassen. Die abgeschiedenen Krystalle sahen fast absolut so aus, wie die unter gleichen Umständen erhaltenen Tribrompseudocumol-Krystalle, und waren nur etwas weniger glänzend. Ihr Schmelzpunkt ist ebenfalls fast genau derselbe (Tribrommesitylen 224°). Der einzige Unterschied, welchen wir wahrnehmen konnten, besteht darin, dafs die langen Nadeln des Tribrompseudocumols auch nach dem Trocknen sehr biegsam, die der Mesitylenverbindung aber spröde und leicht zerbrechlich sind.

Es ist bemerkenswerth, dafs die Verschiedenheiten isomerischer, aber ähnlich constituirter Kohlenwasserstoffe, welche bei den Nitrosubstitutionsproducten so augenfällig hervortreten, bei den höheren Bromsubstitutionsproducten fast unwahrnehmbar klein werden. Wir erinnern daran, dafs etwas ganz Aehnliches bei den isomeren Modificationen des Dimethylbenzols stattfindet. Das Methyltoluol und das Isoxylol liefern Nitroverbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung in Bezug auf Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt sehr wesentliche Verschiedenheiten von einander zeigen; dagegen aber sind die von beiden Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Dibromverbindungen in allen Eigenschaften einander so ähnlich, dafs sie nicht von einander unterschieden werden können.

*) Diese Annalen CXLVII, 11.

II. *Oxydationsproducte des Pseudocumols.*

Von verdünnter Salpetersäure wird das Pseudocumol mit derselben Leichtigkeit wie das Mesitylen oxydirt. Wendet man ein Gemisch von 1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht mit 2 Vol. Wasser und nur verhältnifsmäfsig wenig Kohlenwasserstoff an, so ist die Oxydation nach achtstündigem Kochen am aufwärts gerichteten Kühler beendigt; ist die Säure verdünnter (mit $2^1/_2$ oder 3 Vol. Wasser), so mufs man länger (12 bis 24 Stunden) kochen. Die Producte sind in beiden Fällen dieselben, nur die Ausbeute an einbasischer Säure scheint nach unseren Versuchen etwas gröfser zu sein, wenn die Säure verdünnter ist. Nach Beendigung der Oxydation scheidet sich beim Erkalten eine ansehnliche Menge eines weifsen krystallinischen Niederschlags ab, welcher, wie uns die weitere Untersuchung zeigte, ein Gemenge von zwei isomerischen einbasischen Säuren $C^9H^{10}O^2$ und einer zweibasischen Säure $C^9H^8O^4$ mit einer kleinen Menge einer oder mehrerer Nitrosäuren und etwas Mononitropseudocumol ist. Wir wollen im Folgenden die beiden einbasischen Säuren mit den Namen *Xylylsäure* und *Paraxylylsäure*, die zweibasische Säure mit dem Namen *Xylidinsäure* bezeichnen. Die Trennung dieser verschiedenen Producte gelingt leicht und nahezu quantitativ, wenn man auf folgende Weise verfährt: Die nach Beendigung der Oxydation erhaltene Masse *) wird mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser versetzt und auf das ursprüngliche Volumen abdestillirt, dann von Neuem mit

*) Wir haben, um möglichst wenig Kohlenwasserstoff zu verlieren, die Oxydation in einer Reihe von gewöhnlichen Kochflaschen ausgeführt, die mit etwa 200 CC. verdünnter Salpetersäure und 3 bis 4 Grm. Pseudocumol beschickt waren, und nach dem Aufhören der Einwirkung den Inhalt mehrerer solcher Kolben gemeinschaftlich verarbeitet.

Wasser verdünnt, wieder abdestillirt und diese Operation so lange wiederholt, bis mit den Wasserdämpfen Nichts mehr übergeht. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich die beiden einbasischen Säuren, das Nitropseudocumol und eine sehr geringe Spur von Nitrosäure, während die zweibasische Xylidinsäure, verunreinigt mit Nitrosäuren, im Destillationsgefäfs zurückbleibt. Die gesammten Destillate werden mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction versetzt und von Neuem destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht jetzt nahezu chemisch reines und schon in der Kühlröhre krystallinisch erstarrendes Nitropseudocumol über. Sobald dieses abdestillirt ist, dampft man die rückständige Flüssigkeit in einer Schale auf ein kleines Volumen ein und säuert mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Säuregemisch wird abfiltrirt, abgepreſst und zur Entfernung von Spuren von Nitrosäuren einige Zeit unter häufigem Umschütteln mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht. Um Verlust an Säure zu verhüten, wird diese Operation in einem geräumigen Kolben mit einer aufgesetzten langen Glasröhre vorgenommen. Bei dieser Behandlung schmilzt das Säuregemisch und schwimmt als dickes Oel in der Flüssigkeit umher. Nach dem Erkalten wird es abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, in kohlensaurem Natrium aufgelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält so ein Gemenge von Xylylsäure und Paraxylylsäure. Die Trennung dieser Säuren gelingt nicht durch Umkrystallisiren. In Wasser sind sie beide schwer löslich und scheiden sich gemengt mit einander wieder ab. Aus der Lösung in Alkohol scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten zuerst nahezu reine Xylylsäure ab, aber die Löslichkeit beider Säuren in Alkohol ist zu grofs, um sie auf diese Weise vollständig von einander zu trennen. Sehr gut und fast ohne Verlust gelingt die Trennung aber mittelst der Calciumsalze. Aus der Lösung derselben schei-

det sich bei partieller Krystallisation zuerst das schwerer lösliche paraxylylsaure und später das xylylsaure Salz ab. Die Krystalle beider Salze sind so verschieden von einander, dafs man, selbst bei den mittleren Krystallisationen, sie mechanisch durch Auslesen von einander trennen kann. Jedes der beiden Salze wird darauf durch wiederholtes Umkrystallisiren für sich vollständig gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt.

Das Gemenge von Xylidinsäure mit Nitrosäuren, welches bei der Destillation mit den Wasserdämpfen im Destillationsgefäfs zurückgeblieben ist, wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, abgepreſst und mit Zinn und Salzsäure längere Zeit in gelindem Sieden gehalten, um die Nitrosäuren zu entfernen. Nach dem Erkalten wird die ungelöst gebliebene Xylidinsäure abfiltrirt und in kohlensaurem Natrium aufgelöst. Diese Lösung mufs vollständig farblos sein; wenn sie eine gelbe Farbe hat, so ist noch Nitrosäure vorhanden, und es mufs dann die mit Salzsäure abgeschiedene Säure nochmals mit Zinn und Salzsäure erhitzt werden. Die Xylidinsäure kann ferner, wenn die anfängliche Destillation mit den Wasserdämpfen nicht lange genug fortgesetzt ist, noch mit einer kleinen Menge der einbasischen Säuren verunreinigt sein, und es ist deshalb sehr zu empfehlen, die so gereinigte Säure nochmals mit Wasser zu destilliren und sich durch einen Versuch zu überzeugen, dafs im Destillate keine Säure mehr enthalten ist.

1. *Xylylsäure*, $C^9H^{10}O^2 = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\COHO\end{cases}$.

Aus der heifsen Lösung ihres Calciumsalzes wird sie durch Salzsäure als ein ziemlich voluminöses krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie, bevor sie sich löst. Aus der bei Siedhitze gesättigten wäs-

serigen Lösung krystallisirt sie bei langsamem Erkalten in feinen farblosen Nadeln. In Alkohol, namentlich in siedendem, ist sie leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt sie in grofsen, sehr gut ausgebildeten, farblosen und wasserhellen monoklinen Prismen. Sie schmilzt genau bei 126° und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren.

0,192 Grm. gaben 0,5031 CO^2 = 0,13721 C, und 0,118 H^2O = 0,01311 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	72,00	71,98
H^{10}	10	6,67	6,82
O^2	32	21,33	—
	150	100,00.	

Xylylsaures Calcium, $(C^9H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$. — Krystallisirt aus Wasser in sehr gut ausgebildeten harten farblosen und durchsichtigen monoklinen Prismen. Es ist in Wasser leicht löslich und die Lösung mufs auf ein kleines Volumen verdunstet werden, wenn sich beim Erkalten Krystalle abscheiden sollen; aber trotzdem lösen sich die harten compacten Krystalle selbst beim Kochen mit Wasser nur langsam wieder auf.

0,603 Grm. Salz, welches 36 Stunden bei mittlerer Temperatur an der Luft gelegen hatte, verlor bei 150° 0,061 H^2O.

	Berechnet		Gefunden
$(C^9H^9O^2)^2Ca$	338	90,37	—
$2H^2O$	36	9,63	10,11
	374	100,00.	

0,5415 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0898 CaO. = 0,06414 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^9O^2)$	298	88,17	—
Ca	40	11,83	11,84
	338	100,00.	

Xylylsaures Baryum, $(C^9H^9O^2)^2Ba + 8H^2O$ (?). — Das Salz wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und

kohlensaurem Baryum dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als strahlig-krystallinische Masse zurück. Wir haben das Salz so lange über Schwefelsäure stehen lassen, bis es vollkommen trocken erschien, und dann analysirt, aber wir wagen trotzdem nicht, zu behaupten, daſs das Wasser, welches das Salz beim Erhitzen verlor, sämmtlich als fest gebundenes Krystallwasser vorhanden war.

0,626 Grm. verloren bei 150° 0,164 H^2O = 26,20 pC. Die Formel $(C^9H^9O^2)^2Ba + 8H^2O$ verlangt 24,87 pC.

0,462 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2475 $BaSO^4$ = 0,14552 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^9O^2)$	298	68,51	–
Ba	137	31,49	31,49
	435	100,00.	

Verhalten der Xylylsäure bei der Oxydation mit Chromsäure. — 1 Grm. reiner Xylylsäure wurde mit 20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, am aufwärts gerichteten Kühler zum Sieden erhitzt. Die Oxydation erfolgte sehr rasch und dem Anschein nach unter Entwickelung von Kohlensäure; nach anderthalbstündigem Erhitzen war keine Xylylsäure mehr vorhanden. Die Flüssigkeit, welche stark nach Essigsäure roch, schied beim Erkalten und längerem Stehen Nichts ab und gab auch beim Schütteln zuerst mit Aether und dann mit Benzol an diese Lösungsmittel nur etwas Essigsäure, aber keine Spur einer aromatischen Säure ab. Die Xylylsäure hatte sich demnach bei diesem Versuche augenscheinlich ganz zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Dasselbe Verhalten zeigt nach den Versuchen des Einen von uns *) die mit der Xylylsäure

*) Diese Annalen CXLI, 151.

isomerische Mesitylensäure, nur mit dem Unterschiede, dafs bei ihr die Reaction weniger energisch stattfindet und weniger rasch verläuft, so dafs man das intermediäre Oxydationsproduct, die Trimesinsäure, noch leicht isoliren kann.

Bei einem zweiten Versuch haben wir die Einwirkung dadurch zu mäfsigen gesucht, dafs wir das Oxydationsmittel in geringerer Quantität und in verdünnterem Zustande anwandten. 1 Grm. Xylylsäure wurde mit 5 Grm. saurem chromsaurem Kalium und $7^1/_2$ Grm. concentrirter Schwefelsäure, die mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt war, nur so lange erhitzt, bis (nach 2 Stunden) die gröfste Menge der Xylylsäure von der Oberfläche verschwunden war. Nach dem Erkalten und längerem Stehen der Flüssigkeit schied sich eine kleine Menge von Säure ab, welche alle Eigenschaften der reinen Xylylsäure besafs. Das Filtrat davon wurde destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging eine ansehnliche Menge von Essigsäure und noch eine Spur Xylylsäure über. Aus der rückständigen Flüssigkeit wurde durch wiederholtes Schütteln mit Aether noch eine Spur einer schwerlöslichen aromatischen Säure erhalten, welche die allgemeinen Eigenschaften und auch den Schmelzpunkt der gleich zu beschreibenden zweibasischen Xylidinsäure besafs.

Auch bei diesem zweiten Versuch war demnach eine der Trimesinsäure entsprechende dreibasische Säure nicht nachzuweisen. Wir zweifeln nicht daran, dafs sie sich unter diesen Verhältnissen bildet, aber sie widersteht der Oxydation offenbar noch weniger, als die Xylylsäure. Wenn man mit gröfseren Quantitäten von Xylylsäure arbeitet und die Oxydation in geeigneter Weise vornimmt, wird die Darstellung dieser Säure gewifs gelingen. Unser so mühsam bereitetes Material reichte zu solchen Versuchen nicht aus.

2. *Paraxylylsäure*, $C^9H^{10}O^2 = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\COHO\end{cases}$.

Die Paraxylylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Aus der siedend heifs gesättigten Lösung scheidet sie sich, selbst bei sehr langsamem Erkalten, in voluminösen, kaum krystallinischen Flocken ab. Sie schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser. In Alkohol ist sie sehr leicht, noch leichter als die Xylylsäure löslich. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung krystallisirt sie in ziemlich grofsen, concentrisch gruppirten, farblosen spiefsigen Prismen. Sie schmilzt bei 163° und läfst sich ohne Zersetzung sublimiren.

0,1956 Grm. gaben 0,5173 CO^2 = 0,14108 C, und 0,1163 H^2O = 0,01292 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	72,00	72,12
H^{10}	10	6,67	6,61
O^2	32	21,33	—
	150	100,00.	

Paraxylylsaures Calcium, $(C^9H^9O^2)^2Ca + 3^1/_2\,H^2O$. — Das Salz krystallisirt aus Wasser in weichen, weifsen, nicht durchsichtigen Spiefsen, die häufig zu grofsen, von einem Punkte der Gefäfswand ausgehenden Büscheln vereinigt sind. Trotzdem dafs dieses Salz aus einer gemischten Lösung vor dem xylylsauren Calcium herauskrystallisirt, löst es sich beim Erwärmen mit Wasser doch viel rascher als die harten derben Krystalle des xylylsauren Salzes auf, so dafs sich bei den mittleren Krystallisationen die beiden Salze auch auf diese Weise von einander trennen lassen.

I. 0,242 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0385 H^2O und gaben 0,0335 CaO = 0,02393 Ca.

II. 0,4775 Grm. verloren bei 150° 0,074 H^2O und gaben 0,0684 CaO = 0,04886 Ca.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$2(C^9H^9O^2)$	298	74,31	—	—
Ca	40	9,98	9,90	10,23
$3^1/_2\ H^2O$	63	15,71	15,86	15,49
	401	100,00.		

Paraxylylsaures Baryum, $(C^9H^9O^2)^2Ba + 4H^2O$. — Krystallisirt in sternförmig oder büschelartig gruppirten, harten farblosen Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich, leichter als das vorige Salz, aber schwerer als das xylylsaure Baryum. Aus der gemischten Lösung beider Salze krystallisirt Anfangs nahezu reines paraxylylsaures Baryum. Wir versuchten anfänglich die beiden Säuren durch die ungleiche Löslichkeit der Baryumsalze zu trennen, aber diefs gelang bei weitem nicht so gut und vollständig, wie mittelst der Calciumsalze.

I. 0,520 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,073 H^2O.

II. 0,450 Grm. verloren bei 150° 0,061 H^2O.

III. 0,427 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,227 $BaSO^4$ = 0,13347 Ba.

IV. 0,447 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,2375 $BaSO^4$ = 0,13965 Ba.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$(C^9H^9O^2)^2Ba$	435	85,86	—	—
$4\ H^2O$	72	14,14	14,04	13,56
	507	100,00.		

	Berechnet		Gefunden III.	Gefunden IV.
$2(C^9H^9O^2)$	298	68,51	—	—
Ba	137	31,49	31,26	31,24
	435	100,00.		

3. *Xylidinsäure*, $C^9H^8O^4 = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\COHO\\COHO\end{cases}$.

Die Methode, welche wir zur Abscheidung und Reindarstellung dieser Säure aus dem rohen Oxydationsproduct des

Pseudocumols anwandten, ist oben (S. 270 f.) beschrieben worden. Wir verwandelten die so gewonnene Säure zunächst in das Calciumsalz, schieden sie aus der Lösung dieses Salzes mit Salzsäure wieder ab, krystallisirten sie aus Alkohol um und analysirten sie.

0,2078 Grm. gaben 0,4892 CO^2 = 0,12524 C, und 0,0911 H^2O = 0,01012 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	60,00.	60,27
H^8	8	4,44	4,87
O^4	64	35,56	—
	180	100,00.	

Da die Xylidinsäure sich durch weitere Oxydation der einbasischen Säuren gebildet hatte, so lag die Vermuthung nahe, dafs das, was wir unter den Händen hatten, nicht *ein* chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von zwei isomerischen Säuren sei. Durch das Studium der freien Säure und ihrer Salze konnten wir darüber keinen Aufschlufs erhalten, weil es uns weder gelang, die Säure, noch eines ihrer Salze in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Wir schlugen deshalb zur Entscheidung dieser Frage einen anderen, noch sichereren Weg ein. Die Xylidinsäure war durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Gemenge von Xylylsäure und Paraxylylsäure entstanden. Es war daher wahrscheinlich, dafs auch jede dieser Säuren für sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine zweibasische Säure liefern würde, und wenn sich auf diese Weise zwei von einander verschiedene Säuren bildeten, so mufste die direct erhaltene Säure ein Gemenge sein. Wir haben diese Versuche ausgeführt und beide einbasischen Säuren für sich längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) am aufwärts gerichteten Kühler in schwachem Sieden, ge-

halten. Beide wurden ziemlich leicht oxydirt. Als nach etwa 24 stündigem Erhitzen keine Einwirkung mehr zu bemerken war und die Entwickelung rother Dämpfe aufgehört hatte, wurden die Flüssigkeiten mit Wasser verdünnt und destillirt. In den Destillaten waren nur noch Spuren der angewandten einbasischen Säuren nachweisbar. Die in den Destillationsgefäfsen beim Erkalten abgeschiedenen Säuren wurden, um etwa gebildete Spuren von Nitrosäuren zu entfernen, noch einige Zeit mit Zinn und Salzsäure behandelt, dann abfiltrirt, in kohlensaurem Natrium gelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden. Die so erhaltenen beiden zweibasischen Säuren hatten genau denselben Schmelzpunkt, verhielten sich bei der Sublimation und gegen Lösungmittel ganz gleich und genau so, wie die direct erhaltene Säure. In keiner Weise war es uns möglich, irgend eine Verschiedenheit wahrzunehmen. Wir glauben daher behaupten zu können, dafs die Xylylsäure und die Paraxylylsäure bei weiterer Oxydation dieselbe zweibasische Säure liefern, und dafs die auf die oben beschriebene Weise direct erhaltene Säure *ein* chemisches Individuum und kein Gemenge ist.

Die aus ihren Salzlösungen abgeschiedene reine Xylidinsäure bildet eine weifse, amorphe, voluminöse Masse. Sie ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus der bei Siedehitze gesättigten wässerigen Lösung scheidet sie sich selbst bei sehr langsamem Erkalten in kaum krystallinischen Flocken ab. In Alkohol, namentlich in heifsem, ist sie leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man sie in weifsen, körnig-krystallinischen Warzen. Die aus wässeriger oder alkoholischer Lösung abgeschiedene Säure schmilzt bei 280 bis 283°. Sie sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Beim vorsichtigen Sublimiren in einer Glasröhre in einem langsamen Strom von trockener Kohlen-

säure bildeten sich kleine farblose harte Nadeln. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure lag etwas höher (bei 291°) als derjenige der aus Alkohol krystallisirten Säure.

Xylidinsaures Calcium, $C^9H^6O^4$, Ca. — Ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der auf ein sehr kleines Volumen eingedampften Lösung in undeutlichen weifsen Schuppen. Es enthält Krystallwasser, welches es zum Theil schon neben Schwefelsäure verliert.

0,4676 Grm. des bei 150° entwässerten Salzes gaben 0,1169 Ca = 0,0835 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^6O^4$	178	81,65	—
Ca	40	18,35	17,86
	218	100,00.	

Xylidinsaures Baryum, $C^9H^6O^4$, Ba. — Ist in Wasser noch leichter löslich als das Calciumsalz, und bleibt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung als strahlig-krystallinische Masse zurück. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch viel Alkohol in weifsen amorphen Flocken gefällt, aber in einem Gemisch von zwei Theilen Wasser mit einem Theil Alkohol ist es noch leicht löslich.

0,1209 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,0884 $BaSO^4$ = 0,0520 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^6O^4$	178	56,51	—
Ba	137	43,49	43,01
	315	100,00.	

Xylidinsaures Silber. — Eine neutrale Lösung von xylidinsaurem Ammonium giebt mit salpetersaurem Silber einen weifsen, sehr voluminösen flockigen Niederschlag, der in heifsem Wasser ziemlich löslich ist und sich auch bei längerem Kochen mit Wasser nicht verändert. Die heifs gesättigte wässerige Lösung scheidet auffälligerweise beim Erkalten

keine Krystalle ab, sondern bedeckt sich nur auf der Oberfläche mit einer glänzenden Salzhaut.

Xylidinsaures Kupfer. — Kupfervitriol giebt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes einen hellblauen, flockigen, in siedendem Wasser fast unlöslichen Niederschlag.

Xylidinsaures Blei. — Weifser, voluminöser, flockiger Niederschlag. In viel siedendem Wasser löslich. Die heifs gesättigte Lösung verhält sich beim Erkalten wie die des Silbersalzes.

Schwefelsaures Zink giebt in der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes keinen Niederschlag.

Die Xylidinsäure hat manche Aehnlichkeit mit der isomerischen Uvitinsäure (siehe diese Annalen CXLVII, 295) und schmilzt auch nahezu bei derselben Temperatur, wie diese; sie unterscheidet sich von der Uvitinsäure aber sehr wesentlich durch den fast vollständigen Mangel an Krystallisationsfähigkeit, der sie sowohl wie ihre meisten Salze so unvortheilhaft characterisirt.

Unsere Beobachtungen über die Oxydationsproducte des Pseudocumols weichen vollständig von den Angaben von Beilstein und Kögler *) und von denen von Hirzel **) ab. Beilstein und Kögler erhielten bei der Oxydation des von ihnen für Pseudocumol gehaltenen Destillates aus Steinkohlentheer eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, welche sie Xylylsäure nannten. Wir müssen es weiteren Untersuchungen überlassen, was diese flüssige Säure ist und von welchem Kohlenwasserstoff sie sich ableitet. Ein Derivat des Pseudocumols ist sie jedenfalls nicht. Das-

*) Diese Annalen CXXXVII, 324.

**) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, II, 503.

selbe gilt von der auf dieselbe Weise erhaltenen Xylylsäure Hirzel's, deren Schmelzpunkt bei 106° gefunden wurde. Man könnte vermuthen, dafs die letztere Säure nur eine nicht genügend gereinigte Xylylsäure gewesen sei; allein dagegen spricht das total verschiedene Verhalten derselben bei der Oxydation mit Chromsäure. Bei der Säure von Hirzel erstreckte sich die Oxydation nur bis zur Bildung einer zweibasischen Säure, auf welche die Chromsäure nicht weiter einwirkte; bei unserer Xylylsäure dagegen läfst sich auf diese Weise nur unter Beobachtung vieler Vorsichtsmafsregeln eine Spur von zweibasischer Säure erhalten, und wenn man so verfährt, wie es Hirzel gethan hat, erhält man nur Kohlensäure und Essigsäure. Uebrigens ist auch die von Hirzel beschriebene Insolinsäure ganz verschieden von unserer Xylidinsäure. Bei näherer Untersuchung der Insolinsäure wird sie gewifs nicht blofs als „der Terephtalsäure sehr ähnlich", wie Hirzel angiebt, sondern als identisch damit erkannt werden, ein Schicksal, welches die Insolinsäure schon verschiedene Male gehabt hat. — Identisch mit unserer Xylylsäure ist unzweifelhaft die von Kekulé *) aus Monobromxylol mit Natrium und Kohlensäure erhaltene, aber nicht vollständig rein dargestellte Säure, deren Schmelzpunkt bei 122° lag. Die von Köbrich, Jilke und dem Einen von uns als *Lauroxylylsäure* beschriebene Säure **), deren Schmelzpunkt bei 155° lag, ist wahrscheinlich Paraxylylsäure, gemengt mit einer kleinen Menge von Xylylsäure. — Dafs unsere Xylylsäure übrigens auch aus dem Steinkohlentheer erhalten werden kann, beweisen die vor Kurzem im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche von Schaper ***), der

*) Diese Annalen CXXXVII, 186.

**) Daselbst CXLV, 152.

***) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 12 und IV, 545.

diese Säure in sehr reinem Zustande dargestellt und auch das gleichzeitige Auftreten einer Säure von höherem Schmelzpunkt (166°) beobachtet hat.

Auffällig ist es, dafs das Pseudocumol bei der Oxydation gleichzeitig zwei isomerische einbasische Säuren in annähernd gleichen Mengen liefert. Man könnte daraus den Schlufs ziehen, dafs das Pseudocumol selbst kein einfacher Kohlenwasserstoff, sondern ein Gemenge von zwei isomeren Modificationen des Trimethylbenzols sei, und diese Annahme hat aufserordentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen, seitdem der Eine von uns*) bewiesen hat, dafs das Xylol, von welchem wir bei der Darstellung des Pseudocumols ausgingen, schon aus zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. Allein das Verhalten unseres Kohlenwasserstoffs bei der Einwirkung von Brom und rauchender Salpetersäure, wobei immer einfache, sehr gut characterisirte Substitutionsproducte und keine Gemenge erhalten wurden, und vor Allem die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche machen es sehr unwahrscheinlich, dafs unser Pseudocumol ein Gemenge sei. Die Bildung zweier einbasischen Säuren aus demselben Trimethylbenzol läfst sich übrigens leicht erklären, wenn man annimmt, dafs in dem Kohlenwasserstoff zwei mit gleicher Leichtigkeit oxydirbare Methylatome enthalten sind, von denen bald das eine, bald das andere in Carboxyl verwandelt wird. Die Isomerie der Xylylsäure und Paraxylylsäure beruht dann nicht darauf, dafs verschiedene Wasserstoffatome des Benzolrestes überhaupt ersetzt sind, sondern dafs von den drei in beiden Fällen occupirten Plätzen im Benzolrest die Carboxylgruppe in der Xylylsäure einen einnimmt, welcher in der Paraxylylsäure durch Methyl ersetzt ist, und umgekehrt. Nur unter dieser Annahme ist es erklär-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, V, 19.

lich, dafs die beiden einbasischen Säuren bei weiterer Oxydation dieselbe zweibasische Säure liefern; wären sie Derivate verschiedener Kohlenwasserstoffe, so müfsten nothwendig auch die aus beiden entstehenden zweibasischen Säuren verschieden sein.

Zweite Abhandlung.

Ueber das Trimethylbenzol, welches durch successive Einführung von zwei Methylatomen in das Toluol entsteht;

von *Rud. Fittig* und *Paul Jannasch.*

Durch frühere Untersuchungen *) ist bewiesen worden, dafs das aus dem Toluol durch Synthese entstehende Dimethylbenzol, das *Methyltoluol*, verschieden von dem Xylol, oder richtiger ausgedrückt verschieden von dem Hauptbestandtheil des Xylols, dem Isoxylol ist. Da diese Verschiedenheit unzweifelhaft von einer ungleichen Stellung der Methylatome zu einander herrührt, so war es wahrscheinlich, dafs durch die synthetische Einführung eines dritten Methylatoms in das Methyltoluol auch ein von dem Pseudocumol verschiedenes Trimethylbenzol entstehen würde. Um diese Vermuthung experimentell zu prüfen, haben wir uns zunächst eine gröfsere Menge von Methyltoluol auf die bekannte Weise aus Toluol bereitet und dieses mit Brom behandelt.

Monobrommethyltoluol, $C^6H^5Br(CH^3)^2$. — Zu dem reinen, mit Eis abgekühlten Kohlenwasserstoff wurde nach und nach etwas weniger als die theoretische Menge von Brom in sehr

*) Diese Annalen CXLVII, 15.

kleinen Portionen gesetzt, und das Product nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium durch fractionirte Destillation gereinigt. Wir erhielten so ein farbloses, wasserhelles, bei 204 bis 206° constant siedendes Liquidum, welches angenehm aromatisch roch und die Augen nicht im Mindesten angriff.

Es schien uns von Interesse und von Wichtigkeit für den weiteren Verlauf unserer Untersuchung zu sein, durch Versuche festzustellen, ob diese Bromverbindung verschieden von der aus Xylol entstehenden sei. Am Leichtesten mufste sich dieses durch die Oxydationsproducte feststellen lassen. Das Monobromxylol geht bei der Oxydation in die früher *) als „Parabromtoluylsäure" beschriebene, bei 205 bis 206° schmelzende Säure über, welche durch die Krystallisationsfähigkeit und die Schwerlöslichkeit ihres Baryum- und Calciumsalzes sehr gut characterisirt ist. Wir haben eine kleine Menge Monobrommethyltoluol auf dieselbe Weise wie früher das Monobromxylol behandelt. Es wurde nur langsam angegriffen und zur vollständigen Oxydation war ein 30- bis 40-stündiges Erhitzen erforderlich. Trotz des grofsen Ueberschusses an Schwefelsäure hatte sich ein Theil der gebildeten Säure mit dem Chromoxyd zu einem unlöslichen Salze verbunden, welchem die Säure nur durch anhaltendes und mehrmals wiederholtes Auskochen mit kohlensaurem Natrium vollständig entzogen werden konnte. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde zunächst zur Darstellung des Baryum- und Calciumsalzes benutzt und durch Zersetzung dieser Salze mit Salzsäure wieder gewonnen. Sie besafs ganz andere Eigenschaften als die aus Monobromxylol erhaltene Säure. In Alkohol, selbst in kaltem, war sie leicht löslich und krystallisirte daraus beim freiwilligen Ver-

*) Diese Annalen CXLVII, 32.

dunsten in Warzen; aus siedendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich war, schied sie sich beim Erkalten flockig ab. Zwischen Uhrgläsern sublimirte sie ohne Zersetzung in dicht zusammengelagerten, kleinen breiten nadelförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten und der sublimirten Säure lag bei 190 bis 192°, also 14 bis 15° niedriger, als der Schmelzpunkt der isomerischen Säure aus Xylol.

Noch erheblichere Unterschiede zeigten die Salze. Das *Barymsalz* war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirte in sehr kleinen, sternförmig gruppirten Krystallen. Das Barymsalz der aus Xylol erhaltenen Säure ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in langen Nadeln.

Das *Calciumsalz* unserer Säure war in Wasser ziemlich schwer, aber doch erheblich leichter löslich als das der Säure aus Xylol. Um besser vergleichen zu können haben wir das Salz aus Bromxylol von Neuem dargestellt. Alle früheren Angaben darüber fanden wir bestätigt. Das Calciumsalz unserer Säure war ganz verschieden davon. Es besafs eine viel geringere Neigung zu krystallisiren, und selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren und sehr langsames Erkaltenlassen seiner Lösung konnten wir keine gut ausgebildeten Krystallindividuen erhalten. Meistens schied sich das Salz in kleinen warzenförmigen Aggregaten ab. Um uns von der Reinheit desselben zu überzeugen, haben wir es analysirt.

0,229 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0245 H_2O und gaben 0,0595 $CaSO^4$ = 0,0175 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2\,(C^8H^6BrO^2)$	428	81,99	—
Ca	40	7,66	7,64
$3\,H^2O$	54	10,35	10,69
	522	100,00.	

Dieses Calciumsalz hat demnach dieselbe Zusammensetzung und denselben Krystallwassergehalt wie das Salz der Säure aus Bromxylol.

Eine genauere Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate lag dem Plane unserer Arbeit fern. Wir wollten nur erfahren, ob diese Säure und demnach die Monobromverbindung, aus welcher sie entstanden war, verschieden von den gleich zusammengesetzten, aus Xylol bereiteten Verbindungen waren, und dazu reichten die beschriebenen Versuche vollkommen aus. Die Natur dieser beiden isomeren gebromten Säuren ergiebt sich von selbst aus den neueren Versuchen des Einen von uns *). Da das Methyltoluol diejenige Modification des Dimethylbenzols ist, welche bei der Oxydation Toluylsäure liefert **), so mufs die aus dem Brommethyltoluol erhaltene Säure die eigentliche Parabromtoluylsäure, d. h. ein wirkliches Substitutionsproduct der Toluylsäure sein. Die isomerische, früher als Parabromtoluylsäure beschriebene Säure dagegen ist ein Oxydationsproduct des Bromisoxylols und gar kein Substitutionsproduct der Toluylsäure. Sie mufs, wie der Eine von uns voraussagte und wie die neueren Versuche von Ahrens ***) bewiesen haben, bei umgekehrter Substitution eine mit der Toluylsäure isomerische Säure liefern, welche bei der Oxydation in Isophtalsäure übergeht.

Aus dem Monobrommethyltoluol wurde mit Jodmethyl und Natrium das Trimethylbenzol dargestellt. Die Reaction verlief ziemlich glatt und lieferte eine befriedigende Aus-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, V, 19.

**) Vgl. diese Annalen CXLVII, 29. Wir haben bei dieser Gelegenheit die dort beschriebenen Versuche wiederholt und auch die Salze der aus Methyltoluol erhaltenen Säure genau mit den toluylsauren Salzen verglichen. Es fand in jeder Hinsicht vollständige Uebereinstimmung statt.

***) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, V, 106.

beute an reinem Kohlenwasserstoff. Dieser siedete constant bei 166° und war in Geruch und den anderen physikalischen Eigenschaften nicht vom Pseudocumol verschieden.

Wir haben die Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs mit den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Derivaten des Trimethylbenzols aus Xylol verglichen.

Gegen Brom verhielt sich unser Kohlenwasserstoff genau so, wie das Pseudocumol. Es bildete sich anfänglich die krystallinische Monobromverbindung, dann, bei fortgesetztem Zutröpfeln von Brom, wurde die Masse wieder flüssig, und schliefslich, als Brom im Ueberschufs vorhanden war, erstarrte sie wieder. Die so erhaltene Tribromverbindung besafs nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt (226°) und alle anderen Eigenschaften des Tribrompseudocumols.

0,267 Grm. gaben 0,422 AgBr = 0,1795 Br.

	Berechnet		Gefunden
C^9H^9	117	32,77	—
Br^3	240	67,23	67,22
	357	100,00.	

Beim Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffs in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure beobachteten wir gleichfalls alle in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Erscheinungen, und es entstand eine Trinitroverbindung, welche, wie das Trinitropseudocumol, aus Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln, aus Benzol in durchsichtigen harten dicken Prismen krystallisirte und genau bei 185° schmolz.

0,159 Grm. gaben 0,2475 CO^2 = 0,0675 C, und 0,055 H^2O = 0,0061 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	42,35	42,45
H^9	9	3,53	3,83
$3(NO^2)$	138	54,12	—
	255	100,00.	

Auch die Mononitroverbindung, welche wir als Nebenproduct bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhielten, besafs genau denselben Schmelzpunkt (71°) und dieselben anderen Eigenschaften, wie das Nitropseudocumol.

Von besonderer Wichtigkeit schien uns die Untersuchung der Oxydationsproducte dieses Kohlenwasserstoffs zu sein, weil dadurch die Frage, ob das aus dem Xylol erhaltene Pseudocumol ein einfacher Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von zwei verschiedenen Trimethylbenzolen ist, mit grofser Sicherheit entschieden werden konnte. Wir haben die Versuche mit verdünnter Salpetersäure genau so ausgeführt und die einzelnen Producte eben so von einander getrennt, wie es in der vorstehenden Abhandlung ausführlich beschrieben ist. Aus leicht verständlichen Gründen waren wir genöthigt, diese Versuche mit viel geringeren Mengen von Kohlenwasserstoff auszuführen; trotzdem aber gelang es uns nicht allein, die gleichzeitige Bildung zweier isomerischer einbasischer Säuren mit der gröfsten Sicherheit nachzuweisen, sondern wir konnten diese auch mittelst der Calciumsalze scharf und vollständig von einander trennen.

Der Contrôle wegen haben wir diese Calciumsalze, welche genau die oben beschriebenen Eigenschaften des xylylsauren und paraxylylsauren Calciums besafsen, analysirt.

Xylylsaures Calcium.

I. 0,1525 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,015 H^2O.

II. 0,2095 Grm. verloren bei 150° 0,022 H^2O.

III. 0,3205 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,130 $CaSO^4$ = 0,03823 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$(C^9H^9O^2)^2Ca$	338	90,37	—	—
$2\,H^2O$	36	9,63	9,83	10,50
	374	100,00.		

	Berechnet		Gefunden III.
$2(C^9H^9O^2)$	298	88,17	—
Ca	40	11,83	11,93
	338	100,00.	

Paraxylylsaures Calcium.

I. 0,3525 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,054 H^2O und gaben 0,1205 $CaSO^4$ = 0,03544 Ca.

II. 0,141 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,021 H^2O.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
$2(C^9H^9O^2)$	298	74,31	—	—
Ca	40	9,98	10,03	—
$3^1/_2 H^2O$	63	15,71	15,31	14,89
	401	100,00.		

Durch diese Analysen werden die in der ersten Abhandlung aufgestellten Formeln für das xylylsaure Calcium = $(C^9H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$ und für das paraxylylsaure = $(C^9H^9O^2)^2Ca + 3^1/_2 H_2O$ bestätigt. Der Krystallwassergehalt des paraxylylsauren Salzes ist ein etwas auffälliger, aber die übereinstimmenden Resultate unserer vier Bestimmungen passen für keine andere Formel.

Die aus den beiden Calciumsalzen abgeschiedenen freien Säuren zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dieselben Krystallformen, dieselben Schmelzpunkte, kurz alle Eigenschaften der Xylylsäure und der Paraxylylsäure.

Weniger glücklich waren wir bei der Abscheidung der gleichzeitig entstandenen zweibasischen Säure. Es war uns nicht möglich, diese in reinem Zustande zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag höher als der der Xylidinsäure, und das daraus bereitete Calciumsalz ergab bei der Analyse $1^1/_2$ pC. Calcium weniger, als die Formel verlangt.

Nach diesen Untersuchungen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs aus dem Xylol und dem Methyltoluol

bei der synthetischen Einführung eines dritten Methylatoms dieselbe Modification des Trimethylbenzols entsteht, und dafs die Xylylsäure und die Paraxylylsäure Abkömmlinge eines und desselben Kohlenwasserstoffs sind. Das Xylol selbst aber ist ein Gemenge von zwei Modificationen des Dimethylbenzols. Wir haben uns nun nachträglich durch einen Oxydationsversuch überzeugt, dafs das zu den obigen Versuchen benutzte Xylol sehr vorwiegend aus Isoxylol bestand, und wir glauben uns danach zu dem Schlusse berechtigt, dafs aus dem Isoxylol und dem Methyltoluol, den beiden scharf von einander unterschiedenen Modificationen des Dimethylbenzols, dasselbe Trimethylbenzol entsteht. Mit absoluter Gewifsheit ist dieses freilich dadurch noch nicht bewiesen, denn das angewandte Xylol enthielt neben Isoxylol auch Methyltoluol; allein um die Resultate unserer Versuche zu erklären, müfste man dann annehmen, dafs das in vorwiegender Menge noch in dem Bromxylol enthaltene Monobromisoxylol an der synthetischen Reaction gar nicht theilnehme und nicht in Trimethylbenzol übergehe. Diese Annahme erscheint uns, namentlich im Hinblick auf die grofse Ausbeute an Trimethylbenzol, die wir erhielten, aufserordentlich unwahrscheinlich zu sein.

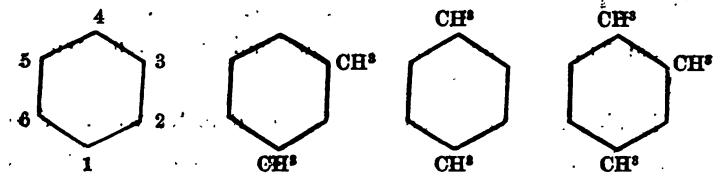
Es ist übrigens keine auffallende Erscheinung mehr, dafs aus zwei isomerischen Benzolderivaten bei der Einführung gleicher Elemente oder Atomgruppen identische Verbindungen entstehen.

Wir kennen bereits eine ziemliche Anzahl derartiger Fälle. So liefern, nach den Untersuchungen von Körner*), die beiden isomerischen Modificationen des Mononitrophenols bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure dasselbe Dinitrophenol und dieselbe Pikrinsäure. Die Oxybenzoësäure und

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 322.

die damit isomerische Paraoxybenzoësäure liefern nach den Versuchen von Barth*) bei Einführung eines zweiten Hydroxylatoms dieselbe Dioxybenzoësäure (Protocatechusäure) und alle drei Säuren: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, gehen bei Einführung von zwei Hydroxylatomen in dieselbe Gallussäure über.

Die bis jetzt beobachteten Thatsachen machen es sehr wahrscheinlich, dafs von den beiden bekannten Modificationen des Dimethylbenzols dem Isoxylol die Stellung 1 : 3 und dem Methyltoluol die Stellung 1 : 4 zukommt.



Wenn nun bei der Einwirkung von Brom auf das Isoxylol das Bromatom an Ort 4 und beim Methyltoluol an Ort 3 tritt, so mufs bei nachheriger Ersetzung der Bromatome durch Methylatome nothwendiger Weise dasselbe Trimethylbenzol entstehen und diesem mufs die Stellung 1 : 3 : 4 (= 1 : 2 : 4) zukommen. Von den drei Methylatomen in diesem Trimethylbenzol sind zwei mit gleicher Leichtigkeit oxydirbar. A priori läfst sich weder sagen, welche beiden Methylatome dieses sind, noch welches von ihnen in der Xylylsäure und welches in der Paraxylylsäure oxydirt enthalten ist; man wird aber Aufschlufs darüber erhalten, wenn man aus den beiden isomeren Säuren die Carboxylgruppe herausreifst und sie so wieder in Dimethylbenzole verwandelt. Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und werden in kurzer Zeit die Resultate derselben mittheilen.

*) Diese Annalen CXLVIII, 38.

Dritte Abhandlung.

Ueber das im Steinkohlentheer enthaltene Trimethylbenzol;

von *Rud. Fittig* und *B. Wackenroder.*

Bei der Untersuchung der Producte, welche der Campher liefert, wenn er über schmelzendes Chlorzink destillirt wird, erhielt der Eine von uns ein bei 164 bis 167° siedendes Destillat *), welches für Pseudocumol gehalten wurde, weil es

1) eine Tribromverbindung $C^9H^9Br^3$ lieferte, welche dieselben Eigenschaften besafs, wie eine andere Verbindung, die aus dem bei derselben Temperatur siedenden Theil des Steinkohlentheers und auch aus reinem Monobrompseudocumol beim Behandeln mit überschüssigem Brom entstand, und weil es

2) eine bei 230° schmelzende Trinitroverbindung $C^9H^9(NO^2)^3$ lieferte, welche auch bei gleicher Behandlung des für Pseudocumol gehaltenen Productes aus Steinkohlentheer entstand.

Die in den vorstehenden beiden Abhandlungen beschriebenen Versuche zeigen nun aber, dafs die aus reinem Pseudocumol entstehende Trinitroverbindung ganz andere Eigenschaften besitzt und schon bei 185°, also 45° niedriger schmilzt, als die aus Steinkohlentheer erhaltene Verbindung. Dadurch war eine Wiederholung der früheren Versuche wünschenswerth geworden. Um diese vornehmen zu können, haben wir uns zunächst durch sehr oft wiederholte fractionirte

*) Diese Annalen CXLV, 137.

Destillation der höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers ein Product dargestellt, welches bei jeder erneuerten Destillation vollständig zwischen 164 und 167° überging. Dieses wurde tropfenweise in ein abgekühltes Gemisch von 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volum rauchender Salpetersäure eingetragen, darauf das Ganze noch etwa eine halbe Stunde gelinde erwärmt, dann erkalten gelassen und in Wasser eingetragen. Es schied sich eine bräunlich-gelbe, zähe, halbflüssige Masse ab, welche mit Wasser und kohlensaurem Natrium ausgeknetet und dann in viel Alkohol bei Siedehitze gelöst wurde. Beim Erkalten setzte sich eine ansehnliche Menge von nadelförmigen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht farblos erhalten werden konnten. Diese Verbindung hatte alle früher angegebenen Eigenschaften, sie schmolz bei 230° und eine Analyse derselben ergab Zahlen, welche mit den früher erhaltenen und den für die Formel $C^9H^9(NO^2)^3$ berechneten sehr gut übereinstimmten. Durch ferneres Umkrystallisiren aus Alkohol wurden der Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften dieser Verbindung nicht merklich verändert. Als wir sie aber in heifsem Benzol lösten und daraus krystallisiren liefsen, bemerkten wir sogleich, dafs wir keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern unter Händen hatten. Aus der nicht sehr concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten zuerst lange farblose Nadeln ab, die nach abermaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 232° schmolzen. Die Mutterlaugen davon lieferten bei weiterem Verdunsten compacte, harte dicke Prismen, welche von den zuerst ausgeschiedenen Nadeln ganz verschieden waren, dagegen alle Eigenschaften des Trinitropseudocumols besafsen, und, wie dieses, genau bei 185° schmolzen. Um ihre Identität mit dem Trinitropseudo-

cumol noch sicherer nachzuweisen, haben wir sie mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung reducirt und auf diese Weise eine prachtvoll krystallisirende Base erhalten, deren Eigenschaften in jeder Hinsicht vollständig mit denen der oben (S. 264) beschriebenen Amidonitroverbindung übereinstimmten.

Die schwerer in Benzol lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung zeigte grofse Aehnlichkeit mit dem Trinitromesitylen. Um sie damit besser vergleichen zu können, krystallisirten wir reines Trinitromesitylen aus Benzol um. Es schied sich in genau solchen Nadeln ab und Proben von beiden Verbindungen, die in Haarröhrchen an demselben Thermometer gleichzeitig im Paraffinbade erhitzt wurden, schmolzen momentan bei derselben Temperatur (232°). Wir hielten es aber für nöthig, die Identität unserer Verbindung mit dem Trinitromesitylen noch durch schärfere Versuche zu beweisen. Das Trinitromesitylen ist bekanntlich sehr gut characterisirt durch seine beiden Reductionsproducte: Dinitroamidomesitylen und Diamidonitromesitylen, von welchen namentlich die letztere Base durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in prachtvollen Krystallen erhalten werden kann, so sehr ausgezeichnet ist *). — Als wir unsere Trinitroverbindung aus Steinkohlentheer mit Alkohol und concentrirtem Ammoniak übergossen und durch die bis nahe zum Sieden erwärmte Masse einen Tag einen Strom von Schwefelwasserstoff leiteten, erhielten wir beim nachherigen Verdunsten der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure nur eine Spur eines basischen Körpers. Die Trinitroverbindung war nur in das erste Reductionsproduct übergegangen, welches sich mit concentrirter Salzsäure ausziehen,

*) Diese Annalen CXLI, 138.

durch Wasser wieder fällen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht reinigen liefs. Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 194° und war in keiner Weise vom Dinitroamidomesitylen zu unterscheiden. Dafs sich trotz dieser langen Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur das erste Reductionsproduct und keine in verdünnter Salzsäure lösliche Base gebildet hatte, steht ebenfalls in vollständigem Einklang mit den früher beschriebenen Beobachtungen des Einen von uns bei der Reduction des Trinitromesitylens, nach welchen die Ueberführung in Diamidonitromesitylen erst nach mehrtägiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff erfolgt. Um rascher zum Ziel zu gelangen versuchten wir die Trinitroverbindung in zugeschmolzenen Röhren zu reduciren. Wir übergossen sie mit alkoholischem Ammoniak, sättigten dieses mit Schwefelwasserstoff, schmolzen die Röhren zu und erhitzten sie einige Stunden im Wasserbade. Aus dem eingedampften Röhreninhalte zog verdünnte Salzsäure eine ansehnliche Menge von Base aus, die durch Ammoniak wieder niedergeschlagen und in Alkohol gelöst wurde. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schied sie sich in den für das Diamidonitromesitylen so sehr characteristischen grofsen rothen monoklinen Krystallen ab, deren Schmelzpunkt bei 184° lag.

Nach diesen Versuchen kann kein Zweifel über die Natur der bei 230° schmelzenden Nitroverbindung aus dem Steinkohlentheer mehr bestehen. Sie ist ein Gemenge von Trinitromesitylen mit Trinitropseudocumol. Die Trennung dieser beiden Verbindungen mittelst Benzol *) gelingt ausgezeichnet

*) Wir benutzten zum Umkrystallisiren natürlich nie reines Benzol, sondern Kohlenwasserstoffgemenge von verschiedenen Siedepunkten, die als mittlere Fractionen bei der Gewinnung von Benzol, Toluol und Xylol erhalten waren.

gut; die Form der so erhaltenen Krystalle ist so verschieden von einander, dafs man, selbst wenn beide Verbindungen sich gleichzeitig absetzen, augenblicklich neben den Nadeln von Trinitromesitylen die derben Krystalle von Trinitropseudocumol erkennt und sie mechanisch durch Auslesen annähernd von einander trennen kann. In unserem Gemenge war das Trinitromesitylen in vorwiegender Quantität enthalten.

Das Kohlenwasserstoffgemenge, mit welchem diese Versuche ausgeführt wurden, stammte aus der Fabrik des Herrn Trommsdorff in Erfurt. Da möglicherweise das Mesitylen nur in diesem Gemenge in so reichlicher Menge enthalten sein konnte, schien es uns wünschenswerth, dafs die Versuche mit Steinkohlentheer von anderer Herkunft wiederholt würden. Wir wufsten, dafs das Pseudocumol (Cumol aus Steinkohlentheer), welches zu den Untersuchungen von Beilstein und dessen Schülern gedient hatte, aus einer anderen Quelle stammte, und da sich in der hiesigen Sammlung noch eine kleine Menge des von Herrn Kögler durch Destillation der Sulfosäure gereinigten und zu seinen Versuchen benutzten Cumols befand, so haben wir dieses in derselben Weise untersucht. Dasselbe bestand mehr als zur Hälfte aus Mesitylen, enthielt nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge von Pseudocumol, und daneben in ansehnlicher Menge einen dritten Kohlenwasserstoff, dessen Nitroverbindung in Benzol leichter löslich war und bei niedrigerer Temperatur schmolz, als das Trinitropseudocumol. Vielleicht ist die von Kögler erhaltene flüssige Xylylsäure ein Oxydationsproduct dieses dritten Kohlenwasserstoffs. Es gelang uns leicht, auch aus diesem Cumol von Kögler die characteristischen beiden Mesitylenbasen in vollständig reinem Zustande darzustellen.

Der bei 164 bis 167° siedende Theil des Steinkohlentheers enthält demnach aufser Pseudocumol eine sehr be-

trächtliche Quantität von Mesitylen und er kann, zuweilen wenigstens, vorwiegend aus Mesitylen bestehen. Aufserdem sind darin aber noch andere Kohlenwasserstoffe vorhanden, deren leichter lösliche, zum Theil flüssige Nitroverbindungen bei unseren Versuchen in den alkoholischen Mutterlaugen blieben. Wir haben sie daraus abgeschieden und von Neuem mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, erhielten aus ihnen aber weder Trinitromesitylen noch Trinitropseudocumol. Die Anwesenheit von Mesitylen erklärt auch vollständig die Beobachtungen, welche der Eine von uns vor einiger Zeit über diesen Theil des Steinkohlentheers mitgetheilt hat *). Bei der Behandlung desselben mit Brom wurde anstatt des festen Monobrompseudocumols eine flüssige Bromverbindung erhalten, welche nahezu denselben Siedepunkt wie das Monobrompseudocumol besafs und unter 0° vollständig krystallinisch erstarrte, aber nach dem Herausnehmen aus der Kälte augenblicklich wieder schmolz. Das sind aber genau die Eigenschaften des Monobrommesitylens **).

Aufserdem beweisen die obigen Versuche aber noch, dafs auch bei der Zersetzung des Camphers mit Chlorzink Mesitylen auftritt; denn aus dem bei 164 bis 167° siedenden Theil dieser Zersetzungsproducte erhielt der Eine von uns ja zuerst die bei 230° schmelzende Trinitroverbindung. Ob daneben auch Pseudocumol entstanden war, mufs unentschieden bleiben. Alle Versuche, die krystallisirende Monobromverbindung des Pseudocumols aus diesem Producte darzustellen, ergaben bekanntlich ein negatives Resultat, und die Thatsache, dafs die daraus erhaltene Tribromverbindung $C^9H^9Br^3$ in ihren Eigenschaften mit dem Tribrompseudocumol übereinstimmte, hat alle Beweiskraft verloren, seitdem durch

*) Diese Annalen CXLVII, 11.

**) Vgl. diese Annalen CXLVII, 6.

die vorstehenden Untersuchungen festgestellt ist, dafs das Tribrommesitylen und das Tribrompseudocumol fast absolut dieselben Eigenschaften besitzen.

Göttingen, März 1869.

Neue Untersuchungen über den Gährungs-Propylalkohol;

von *G. Chancel* *).

In einer 1853 veröffentlichten Abhandlung **) habe ich die Anwesenheit eines neuen Alkohols, des Propylalkohols, in den Rückständen von der Destillation der Weintrestern kennen gelehrt. Ich habe diesen Körper durch seine Zusammensetzung und durch seine Dampfdichte, durch seine hauptsächlichsten Eigenschaften und durch die Natur seiner Derivate characterisirt. Ich habe dadurch festgestellt, dafs er das dritte Glied in der homologen Reihe der den fetten Säuren entsprechenden Alkohole bildet, und dafs er seine Stelle zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem von Wurtz 1852 entdeckten Butylalkohol einnimmt.

Seitdem es jedoch nachgewiesen worden ist, dafs der von Berthelot von dem Propylen aus durch Synthese dargestellte Alkohol mit Friedel's Isopropylalkohol identisch ist, haben sich für viele Chemiker Zweifel bezüglich der wahren Natur des Alkohols erhoben, welchen ich kennen gelehrt habe ***). Ich hatte somit ein Interesse daran, diese

*) Compt. rend. LXVIII, 659.

**) Daselbst XXXVII, 410.

***) Vgl. Fittig's Abhandlung über die Existenz des normalen Propylalkohols in diesen Annalen CXLIX, 318. Bezüglich der Existenz

Frage wieder aufzunehmen und sie durch eingehendere Untersuchungen zu beantworten.

Friedel hat auf die grofse Verschiedenheit aufmerksam gemacht, welche bezüglich der Molecularconstitution zwischen einem normalen Alkohol und einem Isoalkohol statt hat *). Er hat festgestellt, dafs der letztere ein secundärer Alkohol ist, welcher nicht bei der Oxydation eine Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen zu liefern vermag, sondern einfach wieder das Aceton giebt, von welchem aus er dargestellt worden war. Ein normaler Alkohol giebt hingegen unter diesen Umständen immer die ihm entsprechende Säure oder das zugehörige Aldehyd. Man mufs also nothwendig zu der Einwirkung von Oxydationsmitteln greifen, wenn es sich darum handelt, einen Alkohol zu characterisiren und seine Constitution festzustellen. Ich habe diefs für den Propylalkohol gethan, und meiner Erwartung gemäfs ist

---

des Gährungs-Propylalkohols haben J. Pierre und E. Puchot (Bulletin de la société chimique, nouv. sér., XI, 43) daran erinnert, dafs sie denselben in dem Runkelrübenspiritus nachgewiesen haben. Nach ihren Untersuchungen über die Destillationsproducte der Runkelrüben (Compt. rend. LXVI, 302) enthalten die bei der Rectification des Runkelrübenspiritus zuletzt übergehenden Portionen aufser Amylalkohol auch Butyl- und Propylalkohol, welche letzteren beide Alkohole sie isolirten und zur Darstellung einiger Derivate benutzten. Sie fanden für Propylalkohol den Siedepunkt 98,5°, das spec. Gewicht bei 0° = 0,820, bei 10,3° = 0,812, bei 51,1° = 0,780, bei 84° = 0,749; für das Propyljodür den Siedepunkt 104,5°, das specifische Gewicht bei 0° = 1,784; für das essigsaure Propyl den Siedepunkt zwischen 104 und 105°. Für den Butylalkohol fanden sie den Siedepunkt bei 107,5°, das spec. Gewicht bei 0° = 0,817, bei 11° = 0,809, bei 55° = 0,774, bei 100° = 0,732; für das Butyljodür den Siedepunkt 122,5°, für das essigsaure Butyl gegen 116°. *D. R.*

*) Vgl. Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 405; diese Annalen CXXIX, 125. *D. R.*

es mir leicht gewesen, ihn zu Propionsäure und Propionylwasserstoff umzuwandeln.

Oxydationsproducte des Gährungs-Propylalkohols.

Propionsäure. — Der Propylalkohol, welchen ich angewendet habe, war von den oberen Alkoholen befreit und enthielt nur noch etwas Aethylalkohol. Ich habe ihn mittelst zweifach-chromsauren Kaliums und Schwefelsäure bei Anwesenheit einer ziemlich grofsen Menge Wasser oxydirt. Die Einwirkung geht in sehr regelmäfsiger Weise vor sich und läfst nur eine geringe Menge Kohlensäure sich entwickeln, deren Menge nicht 4 pC. von dem Gewichte des angewendeten Alkohols übersteigt.

Das Destillat enthält wesentlich Propionsäure, welcher eine kleine Menge Ameisensäure und Essigsäure beigemischt ist. Nach abermaliger Destillation über Quecksilberoxyd, behufs Zerstörung der Ameisensäure, wird die Flüssigkeit mittelst kohlensauren Natriums neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Man erhält auf diese Art ein vollkommen weifses und sehr zerfliefsliches Salz. Behandelt man diesen Rückstand mit kalter verdünnter Schwefelsäure, so sieht man die Propionsäure sich in Form einer öligen Schichte abscheiden, welche man nach vollständiger Klärung derselben decantirt. Man scheidet so etwa zwei Drittheile der überhaupt entstandenen Propionsäure ab; der Rest ist in der Lösung des zweifach-schwefelsauren Salzes enthalten. Zur Gewinnung dieses Restes unterwirft man die saure Flüssigkeit der Destillation und behandelt das Product nach dem Verfahren der fractionirten Neutralisation, um die Essigsäure auszuscheiden.

Die Oxydation des Propylalkohols mittelst zweifach-chromsauren Kaliums und Schwefelsäure geht so glatt vor

sich, dafs sie mit Vortheil zur Darstellung der Propionsäure angewendet werden kann. Aus 100 Grm. dieses Alkohols habe ich 50 Grm. Propionsäure erhalten, welche vollständig zwischen 139 und 142° überdestillirte. Ich habe sie durch die Untersuchung ihrer Eigenschaften wie auch durch die Analyse der Baryum-, Silber- und Natronsalze identificirt.

Zur Controle habe ich diese Säure mittelst des Propylalkohols selbst ätherificirt und sie zu *propionsaurem Propyl* umgewandelt, dessen Zusammensetzung durch die Formel *)

$$C_6H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_3H_5O \\ C_3H_7 \end{matrix}\Big\}O$$

ausgedrückt ist. Die Dampfdichte dieses neuen Aethers, bei 182° bestimmt, wurde = 3,96 gefunden; sie berechnet sich für die Formel $C_6H_{12}O_2$ und eine Condensation auf 2 Volume zu 4,01.

Propionylwasserstoff oder Propionsäure-Aldehyd. — Bei der Darstellung der Propionsäure kommt es zuweilen vor, dafs ein Theil des Alkohols vollständiger Oxydation entgeht. In diesem Falle sieht man auf dem Destillate von Anfang an eine ölige Schichte sich bilden. Dieses Product, welches man übrigens in reichlicherer Menge erhält, wenn man eine weniger beträchtliche Menge des oxydirenden Gemisches auf den Alkohol einwirken läfst, bildet mit zweifach-schwefligsaurem Natrium eine Emulsion, welche bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese Krystalle geben bei der Destillation mit Kali eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, welche das Propionsäure-Aldehyd C_3H_6O ist.

Der Propionylwasserstoff siedet gegen 61 o. 62°. Sein Geruch ist in Nichts dem des isomeren Acetons ähnlich; er erinnert etwas an den des Acetylwasserstoffs, hat aber Nichts Erstickendes. Er löst sich in Wasser, aber weniger leicht

*) H = 1, C = 12, O = 16, S = 32, Na = 23.

als das Aceton; er reducirt Silber aus einer ammoniakalischen Lösung des salpetersauren Salzes unter Hervorbringung eines schönen Metallspiegels. Durch Kali wird er, ohne Verharzung, kaum gebräunt. Bei dem Lösen in Aether tritt eine geringe Temperaturerhöhung ein.

Bei dem Schütteln des Propionylwasserstoffs mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natrium findet Erhitzung statt, und es bilden sich perlmutterglänzende, in Alkohol sehr wenig lösliche Krystalle der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Na\end{matrix}\right\}SO_3 + 2H_2O$. Diese Verbindung zersetzt sich schon unterhalb 100°.

Durch Oxydation wird der Propionylwasserstoff zu Propionsäure umgewandelt.

Die hier angegebenen Thatsachen beweisen, dafs der von mir 1853 entdeckte Gährungs-Propylalkohol allerdings ein primärer Alkohol und also der einzige normale Alkohol ist, welcher von der Theorie vorausgesehen wird. Um ihn vollends zu characterisiren, habe ich noch von seinen Eigenschaften diejenigen besonders anzugehen, welche am Besten die zwischen ihm und dem Isopropylalkohol bestehende Verschiedenheit zeigen, und die hauptsächlichsten Derivate kennen zu lehren, welche ich untersucht habe.

Eigenschaften des Gährungs-Propylalkohols.

Dieser Alkohol hat das specif. Gewicht 0,813 bei 13°, gegen das des Wassers bei 4° als Einheit. Er siedet zwischen 97 und 101°; eine sehr geringe Menge Wasser reicht dafür hin, seinen Siedepunkt erheblich zu erniedrigen. Er scheint mit Wasser ein bestimmtes Hydrat ($C_3H_8O + H_2O$) zu bilden, welches übrigens so wenig beständig ist, dafs es schon durch kohlensaures Kali zerlegt wird, aber die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit zeigt, mit vollkommener

Constanz bei 87,5°, bei 738^{mm} Barometerstand, zu sieden und bei dieser Temperatur, einer viel niedrigeren als der des wasserfreien Alkohols, bis zum letzten Tropfen überzudestilliren. Der Gährungs-Propylalkohol löst sich nicht in einer kalten concentrirten Auflösung von Chlorcalcium, wie diefs der Isopropylalkohol thut. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Links, und zwar in einer 20^{mm} langen Röhre bei 10° um 8°; sein Molecular-Rotationsvermögen ist also $[\alpha] = -5°$.

Derivate des Gährungs-Propylalkohols.

Nach den bekannten Aetherificationsverfahren lassen sich aus dem normalen Propylalkohol leicht die folgenden Derivate erhalten:

Propylchlorür, bei 52° siedend;
Propyljodür, bei 99 bis 101° siedend;
Ameisensaures Propyl, bei 82° siedend;
Essigsaures Propyl, bei 102° siedend;
Propionsaures Propyl, bei 118 bis 120° siedend;
Buttersaures Propyl, bei 139 bis 141° siedend.

Wenn der Propylalkohol bei Anwesenheit von Bimsstein mit seinem fünffachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, so giebt er sehr reines *Propylen*. Das so erhaltene Gas wird durch concentrirte Schwefelsäure leicht absorbirt; es giebt mit Brom *Propylenbromid*, welches zwischen 140 und 143° vollständig überdestillirt und mir mit demjenigen identisch zu sein scheint, das aus Propylen von anderem Ursprung dargestellt ist.

Ueber die Aether des Gährungs-Propylalkohols;

von *Demselben* *).

In der vorhergehenden Mittheilung kam es mir hauptsächlich darauf an, die Constitution des Propylalkohols festzustellen und für ihn den Character eines normalen primären Alkohols nachzuweisen. Ich habe namentlich die Umwandlung zu Propionsäure und Propionylwasserstoff hervorgehoben, welche der Gährungs-Propylalkohol bei Einwirkung von Oxydationsmitteln erleidet, und ich habe die Chlor- und die Jodverbindung des Propyls und einige zusammengesetzte Propyläther nur erwähnt.

Meine Untersuchungen sind noch nicht so weit vorgeschritten, dafs ich jetzt schon eine vollständige Beschreibung der Derivate dieses Alkohols geben könnte. Aber da ich mir eine Arbeit reserviren möchte, welche mich bereits während längerer Zeit beschäftigt, so will ich, um mir das Datum zu wahren, die Aether des Gährungs-Propylalkohols beschreiben.

Der *Propyläther (Propyloxyd)* $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$ entsteht leicht bei Einwirkung von Propyljodür auf Natrium- oder Kaliumpropylat. Es ist sogar nicht nöthig, das Alkalimetall in dem Alkohol aufzulösen; es genügt, den in den Aether umzuwandelnden Alkohol auf gepulvertes Aetzkali zu giefsen, das Propyljodür zuzusetzen und das Gemische, nachdem man es während einiger Zeit in einem Kolben mit verticaler Kühlröhre erhitzt hat, der Destillation zu unterwerfen. Das Propyloxyd siedet gegen 85 o. 86°; es ist eine das Licht stark brechende, sehr bewegliche, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

*) Compt. rend. LXVIII, 726.

Ich habe auch verschiedene gemischte Aether erhalten, indem ich die Jodverbindungen des Methyls, Aethyls und Amyls auf Propylalkohol bei Gegenwart von Kali einwirken liefs.

Der *Propylmethyläther (Propylmethyloxyd)* $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ siedet bei 49 bis 52°; er ist die einzige isomere Verbindung derselben Ordnung, welche für den gewöhnlichen Aethyläther existiren kann.

Der *Propyläthyläther (Propyläthyloxyd)* $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ geht bei der Destillation zwischen 85 und 86° über.

Der *Propylamyläther (Propylamyloxyd)* $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ siedet zwischen 125 und 130°.

Alle diese Verbindungen sind leicht bewegliche Flüssigkeiten, deren specif. Gewicht zwischen 0,75 und 0,80 liegt; sie besitzen einen eigenthümlichen ätherartigen Geruch, welcher an denjenigen erinnert, den eine Mischung von gewöhnlichem Aether mit einer riechenden fremdartigen Substanz haben würde.

Es mag noch bemerkt werden, dafs die eben besprochenen Einwirkungen oft zur Entwickelung eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n} Anlafs geben, namentlich wenn sie bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Aetzkali vor sich gehen. So bildet sich bei der Darstellung des Propyloxydes in Folge einer secundären Einwirkung eine gewisse Menge reinen Propylens:

$$C_3H_7J + KHO = C_3H_6 + KJ + H_2O.$$

Das auf diese Art erhaltene Propylen ist nach seinen Eigenschaften und nach denen seiner Bromverbindung identificirt worden.

Ueber die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber;

von *A. Rundspaden* *).

Bei der Electrolyse des Wassers können unter gewissen Umständen Erscheinungen auftreten, welche das directe Resultat der Electrolyse nicht mehr vollständig verfolgen lassen.

Ein derartiger Fall tritt ein, wenn die abgeschiedenen Jonen zersetzend auf die Electroden wirken. Wendet man z. B. bei der Electrolyse des Wassers als positive Electrode nicht Platin, sondern irgend eins der übrigen Metalle an, so wird dieses bekanntlich durch den Sauerstoff oxydirt, und unter Umständen in der freien Säure, welche zur besseren Leitung des Stromes zum Wasser gesetzt wurde, aufgelöst.

Nicht alle Metalle zeigen indefs dieses einfache Verhalten allein, sondern es treten bei einigen noch Erscheinungen auf, welche neben jener noch andere Reactionen erkennen lassen. Von allen bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Metallen verdient besonders das Verhalten des Silbers eine genauere Untersuchung.

Vor etwa einem Jahre beobachtete Wöhler **), dafs bei der electrochemischen Zersetzung des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, bei Anwendung einer Silberelectrode am positiven Pole, an der Anode Silbersuperoxyd und an der Kathode metallisches Silber abgeschieden werden.

Die Bildung des Silbersuperoxyds an der Anode beginnt sofort bei der Schliefsung des Stromes; dagegen an der Kathode wird das metallische Silber erst nach einiger Zeit abgesetzt.

*) Aus Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1869.

**) Diese Annalen CXLVI, 263.

Das an der Anode sich absetzende AgO ist schwarz und zeigt nichts von der Krystallisation, welche das aus einer Silberlösung durch den Strom abgeschiedene Superoxyd auszeichnet. In Ammoniak löst es sich unter sehr stürmischer Entwickelung von Stickgas, mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es Chlor.

Das an der Kathode abgeschiedene Silber zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, eine graubraune Farbe; das bei höheren Temperaturen abgeschiedene ist heller gefärbt und sehr voluminös, so dafs es sich oft von der Electrode ablöst und auf der Flüssigkeit herumschwimmt. Bei etwa 70 bis 80° C. setzt sich ein Theil des Silbers im krystallisirten Zustande ab, ja hier oft in 1 bis 2 Zoll langen Dendriten.

Wöhler hat dann später das Verhalten anderer edlen Metalle bei gleichen Umständen untersucht *), und ist auch hier zu sehr merkwürdigen und interessanten Resultaten gelangt, indem alle angewandten Metalle mehr oder weniger rasch oxydirt wurden, sogar in einer alkalischen Flüssigkeit, ein solches wie z. B. das Osmium-Iridium, welches sonst so hartnäckig der Einwirkung chemischer Agentien widersteht.

Es ist wohl als eine interessante Aufgabe zu betrachten, diese merkwürdigen Erscheinungen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und die Ursachen festzustellen, durch welche jene bedingt werden. Zu diesem Zweck habe ich denn die hier folgende Untersuchung unternommen; um, jedoch eine bestimmte Grenze für den Umfang der Arbeit zu haben, ist an dieser Stelle nur das Verhalten des Silbers eingehender berücksichtigt.

Zur Erklärung der erwähnten Thatsachen über das Verhalten des Silbers bei der Electrolyse des Wassers sind

*) Diese Annalen CXLVI, 375.

folgende fraglichen Punkte besonders zur Berücksichtigung gelangt:

Wodurch wird die Bildung von Silbersuperoxyd am positiven Pole bedingt, und

Auf welche Weise gelangt das metallische Silber vom positiven Pole an den negativen Pol?

Schon seit langer Zeit ist bekannt, dafs durch Electrolyse eines Silber*salzes* am + Pole Silbersuperoxyd gebildet wird, während zugleich am — Pole eine Abscheidung von metallischem Silber stattfindet. Das Verhältnifs zwischen beiden Jonen ist kein constantes, sondern von gewissen Nebenumständen abhängig. Die gröfste Menge Superoxyd entsteht, wenn bei Anwendung einer concentrirten Lösung ein starker Strom zur Zersetzung benutzt wird. Ist die Lösung sehr verdünnt, so erhält man am + Pole kein Superoxyd; stets ist aber die ausgeschiedene Menge Silber ein plus von der des Superoxyds.

Bei der Electrolyse des Wassers zwischen Silberelectroden findet nun das Umgekehrte statt, wie bei der Electrolyse eines Silbersalzes. Es wird, wenn die Electrolyse bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, mehr Superoxyd gebildet als Metall abgeschieden wird, und das erstere tritt vor der Abscheidung des letzteren auf, überhaupt schon dann, wenn in der zu electrolysirenden Flüssigkeit noch keine Spur von Silber vorhanden ist. Das auf diese Weise gebildete Silbersuperoxyd kann daher auch nicht auf gleiche Weise, wie das auf obige Art entstandene, durch Zersetzung eines schon vorhandenen Silbersalzes gebildet sein, sondern es mufs durch irgend einen Körper direct an der Anode hervorgebracht sein.

Von den an der Anode auftretenden Körpern ist nur das Ozon im Stande, eine Bildung von Silbersuperoxyd auf Silber zu veranlassen. Nach den Versuchen von Schönbein ist

diese Eigenschaft des Ozons, das Silber, besonders feuchtes, direct zu Silbersuperoxyd zu oxydiren, eine der characteristischen dieses Körpers, und es läfst sich daher vermuthen, wie Wöhler es schon bei seiner Untersuchung annimmt, dafs nur dieser Körper, als stetes Product der Electrolyse des Wassers, allein die Bildung des Silbersuperoxyds an der Silberelectrode veranlafst.

Die wenigen Versuche, welche zur Bestimmung der Quantität des Ozons in den Producten der Electrolyse bis jetzt gemacht sind, ergeben indefs nur alle eine solche geringe Menge dieses Körpers, dafs man vielleicht einigen Zweifel hegen könnte, ob das auf obige Weise bei der Electrolyse des Wassers gebildete Silbersuperoxyd, überhaupt das von der Anode fortgeführte Silber, wirklich allein durch Ozon gebildet resp. oxydirt sei oder nicht.

Zu einem approximativen Versuche wurden z. B. bei 10° C. durch einen Strom von vier Bunsen'schen Elementen in einer Zeit, in welcher im Voltameter 2 Liter Wasserstoff, also auch 1 Liter Sauerstoff entwickelt worden war, im Zersetzungsgefäfs, welches Schwefelsäure von 1,1 spec. Gew. enthielt, 0,514 Grm. Silber von der Anode fortgeführt.

Hiervon waren

am + Pole	0,300	Grm.	AgO	= 0,262	Grm. Ag
am — Pole	0,140	„	Ag	= 0,140	„ „
in der Flüssigkeit	0,112	„	„	= 0,112	„ „
				= 0,514	Grm. Silber.

Nimmt man nun an, dafs das in der Flüssigkeit befindliche, sowie das an den — Pol geführte Silber vom AgO des + Pols herstammt, also ursprünglich durch Ozon oxydirt war, so ergiebt dieses in 1 Liter Sauerstoff 0,076 Grm. Ozon, letzteres als gewöhnlicher Sauerstoff betrachtet. Bei einer Reihe von Versuchen über den Ozongehalt in dem auf electrolytischem Wege erhaltenen Sauerstoff ergab sich bei glei-

cher Temperatur, Stromstärke u. s. w. in einem Liter Sauerstoff nur ein Gehalt von 0,005 Grm. activen Sauerstoff (⊕). Dieses ist aber, wenn alles weggeführte Silber als ursprüngliches Silbersuperoxyd, welches durch Ozon gebildet worden war, betrachtet werden soll, nur der fünfzehnte Theil von dem Ozon, was hätte vorhanden sein müssen. Aber auch dann, wenn nur noch das als solches vorhandene AgO berücksichtigt werden soll, reicht die gefundene Menge Ozon nicht hin, um jene Menge AgO zu erhalten; denn auf 0,300 Grm. AgO wären 0,038 Grm. Ozon erforderlich, also fast das Achtfache vom Gefundenen.

Die Ursache dieser grofsen Differenz würde nur allein durch die grofse katalytische Wirkung des Platins auf das Ozon zu erklären sein, wie solche auch bereits von Schönbein und Anderen nachgewiesen ist, indem dieses Metall das eben entstandene Ozon im Augenblick seiner Bildung sogleich wieder durch die entgegengesetzte Wirkung der Catalyse in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Das dann noch in Wirklichkeit bestehende Ozon, wovon, wie schon bekannt ist, nur ein höchst geringer Theil der katalytischen Wirkung des Platins entgeht, würde dann nicht als die eigentliche Menge des bei der Electrolyse gebildeten Ozons zu betrachten sein, sondern nur als derjenige Theil desselben, welcher durch einen günstigen Zufall aus der Wirkungssphäre des Platins weggeführt ist und dadurch vor einer Zersetzung bewahrt blieb.

Von den bekannten Metallen giebt es aufser dem Platin nicht eins, welches von dem Ozon nicht angegriffen wird, und auch zugleich frei von jeder katalytischen Wirkung ist. Es ist also auch nicht direct möglich, uns von der bei der Electrolyse des Wassers gebildeten Menge Ozon eine bestimmte Vorstellung zu machen.

In der eigenthümlichen Bildungsweise des Silbersuperoxyds bei der Electrolyse des Wassers, bei Anwendung einer Silberanode, haben wir nun aber ein indirectes Mittel, uns jenem Ziele schon um ein Bedeutendes zu nähern, sobald nur festgestellt ist, ob das an der Anode ausgeschiedene Superoxyd durch Ozon gebildet ist, oder auch noch weiter gehend, das in der Flüssigkeit befindliche und an der Kathode abgeschiedene Silber noch als vom Silbersuperoxyd der Anode herstammend zu betrachten sei und also auch dieses ursprünglich durch Ozon oxydirt worden war, später aber durch secundäre Wirkungen von der Anode fortgeführt wurde.

Zur Ventilirung dieser Frage war es nöthig, Umstände aufzusuchen, welche uns durch die aus ihnen hervorgehenden Differenzen zu etwaigen Schlüssen Veranlassung geben können. Ich habe hier besonders meine Aufmerksamkeit auf die bei verschiedenen Temperaturgraden stattfindenden Erscheinungen gerichtet und aus dem Resultat derselben die bekannten Erscheinungen zu erklären versucht.

Im Allgemeinen hatte man bisher schon öfter Untersuchungen über die Quantitäten des Ozons gemacht, welche bei der Electrolyse des Wassers auftreten, und auch gefunden, dafs die Menge des Ozons sich umgekehrt verhält wie die Temperatur, bei der die Bildung des Ozons stattfand, also das Maximum bei niedriger, das Minimum bei höherer Temperatur gebildet wird. Aus diesem Umstande glaube ich den Schluſs ziehen zu müssen, dafs, sobald die Oxydation des Silbers nur durch Ozon bewirkt wird, auch die bei verschiedener Temperatur auftretenden Jonen in irgend einem Verhältnifs zu einander stehen, dafs also bei höherer Temperatur eine geringere Menge und bei niedriger Temperatur eine gröfsere Menge Superoxyd gebildet werde.

Zur Vergleichung beider Factoren unternahm ich nochmals eine quantitative Bestimmung des Ozons bei einer be-

stimmten Concentration der Säure und bestimmten Intensität des Stromes, aber bei verschiedenen Temperaturgraden.

Die wenigen, bis jetzt über diesen Gegenstand ausgeführten quantitativen Bestimmungen enthalten aber nichts Bestimmtes über die Stromstärke, und ebenso haben sie auch weniger auf Verschiedenheit der Temperatur Rücksicht genommen, konnten also auch nicht an dieser Stelle als maſsgebend betrachtet werden. Um nun aber zugleich einen Vergleich zwischen der Ozonbildung und der Bildung des Silbersuperoxyds zu geben, schicke ich hier die des letzteren voraus und lasse erst dann die Bestimmungen des Ozons folgen.

Die Zersetzungsflüssigkeit bestand aus verdünnter Schwefelsäure; es waren auf 1 Th. destillirte Schwefelsäure 5 Th. Wasser genommen, das spec. Gewicht 1,1, also 15 pC. Schwefelsäurehydrat. Die Menge der angewendeten Säure betrug 400 Grm. Als Kathode wurde ein 48^{mm} langes und 25^{mm} breites Platinblech verwandt. Die Anode wurde von einem Silberkolben von 60^{mm} Länge, 20^{mm} Breite und 3^{mm} Dicke gebildet. Als Stromerzeuger diente eine Bunsen'sche Kette von 4 Gliedern. Zur Messung der Stromstärke war jedesmal eine Boussole und ein Voltameter eingeschaltet, so wie mittelst eines Regulators die Stromstärke während der Dauer des Versuchs auf gleicher Höhe erhalten.

Bei allen nun folgenden Versuchen wurde die Dauer derselben so weit ausgedehnt, bis im Voltameter 1 Liter Wasserstoff entwickelt war; gewöhnlich dauerte dieſs $2^1/_2$ Stunden, bald einige Minuten mehr, bald weniger. Die Ablenkung der Magnetnadel betrug stets 10°.

I. Temp.: —8° C.

An der Anode	AgO 0,072 Grm.	=	Ag 0,062 Grm.
An der Kathode	Ag 0,008 Grm.	=	Ag 0,008 Grm.
In der Flüssigkeit	Ag 0,020 Grm.	=	Ag 0,020 Grm.
Von der Anode fortgeführter		=	Ag 0,090 Grm.

II. Temp. : 0° C.

Anode	AgO 0,118 Grm.	=	Ag 0,103 Grm.
Kathode	Ag 0,014 Grm.	=	Ag 0,014 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,022 Grm.	=	Ag 0,022 Grm.
			Ag 0,139 Grm.

III. Temp. : 10° C.

Anode	AgO 0,150 Grm.	=	Ag 0,130 Grm.
Kathode	Ag 0,070 Grm.	=	Ag 0,070 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,056 Grm.	=	Ag 0,056 Grm.
			Ag 0,256 Grm.

IV. Temp. : 19° C.

Anode	AgO 0,114 Grm.	=	Ag 0,099 Grm.
Kathode	Ag 0,060 Grm.	=	Ag 0,060 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,044 Grm.	=	Ag 0,044 Grm.
			Ag 0,203 Grm.

V. Temp. : 26° C.

Anode	AgO 0,103 Grm.	=	Ag 0,089 Grm.
Kathode	Ag 0,301 Grm.	=	Ag 0,301 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,120 Grm.	=	Ag 0,120 Grm.
			Ag 0,510 Grm.

VI. Temp. : 34° C.

Anode	AgO 0,069 Grm.	=	Ag 0,060 Grm.
Kathode	Ag 1,175 Grm.	=	Ag 1,175 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,518 Grm.	=	Ag 0,518 Grm.
			Ag 1,753 Grm.

VII. Temp. : 44° C.

Anode	AgO 0,052 Grm.	=	Ag 0,045 Grm.
Kathode	Ag 1,938 Grm.	=	Ag 1,938 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,352 Grm.	=	Ag 0,352 Grm.
			Ag 2,335 Grm.

VIII. Temp. : 54° C.

Anode	AgO 0,025 Grm.	=	Ag 0,022 Grm.
Kathode	Ag 2,810 Grm.	=	Ag 2,810 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,218 Grm.	=	Ag 0,218 Grm.
			Ag 3,050 Grm.

IX. Temp. : 80° C.

Anode	AgO 0,018 Grm.	=	Ag 0,016 Grm.
Kathode	Ag 6,000 Grm.	=	Ag 6,900 Grm.
Flüssigkeit	Ag 0,573 Grm.	=	Ag 0,573 Grm.
			Ag 7,489 Grm.

Zu der nun folgenden Bestimmung des Ozons in dem auf electrolytischem Wege erhaltenen Sauerstoff bediente ich mich eines Apparates, der, so weit er mit dem Ozon in Berührung kam, ganz aus Glas und Porcellanthon angefertigt war.

Die Anode, welche durch einen 30^{mm} langen, in eine Glasröhre eingeschmolzenen Platindraht gebildet wurde, war von einer Thonzelle umgeben. Auf die letztere war eine kleine Glasglocke durch Einschleifen luftdicht befestigt und durch eine an ihrem oberen Ende befindliche Oeffnung mit einem sogenannten Liebig'schen Kugelapparat in Verbindung gesetzt. Die den Kugelapparat mit der Glocke verbindende Glasröhre war in beide Apparate eingeschliffen und mit einer mit etwas Wasser gefüllten Kugel versehen, durch welche das Gas vor seinem Eintritt in den Kugelapparat von der mit übergerissenen Säure befreit wurde. In dem Liebig'schen Kugelapparat befand sich eine neutrale Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium. Bei seinem Austritt aus dem Jodkaliumapparat wurde das Gas in einem Literkolben aufgefangen und gemessen. Da hierbei nun aber zugleich die im Apparat vorher enthaltene Luft mit gemessen wurde, so wurde noch nach Beendigung des Versuchs das im Entwickelungsgefäfs vorhandene Gas, welches der mitgemessenen Luftmenge gleich sein mufste, mittelst Aspirators durch den Apparat gesogen. Zur Bestimmung der durch das Ozon ausgeschiedenen Jodmenge im Kugelapparat wurde nach der Operation der Inhalt mit etwas Salzsäure und Stärkekleister versetzt und dann mit einer auf $^1/_{10}$ Jodlösung gestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium titrirt und

aus der gefundenen Jodmenge die Quantität des Ozons bestimmt. Da das Ozon bei der Oxydation des Jodkaliums ohne Volumveränderung zersetzt wird, also nur als gewöhnlicher Sauerstoff an dieser Stelle in Rechnung gebracht werden kann, so ist bei den hier angegebenen Zahlenwerthen das Ozon stets als gewöhnlicher Sauerstoff betrachtet und als solcher berechnet.

Die bei der Ozonbestimmung angewandte Schwefelsäure hatte dieselbe Verdünnung wie die in der vorigen Versuchsreihe angewandte; auch wurde zu jedem Versuch eine neue Quantität derselben benutzt. Die Stromstärke war ebenfalls dieselbe, und nur eine Aenderung war in der Dauer des Versuchs, resp. der Menge der entwickelten Gase gemacht. Es wurde nämlich der Versuch immer so weit ausgedehnt, bis ein Liter Sauerstoff entwickelt war, also das Doppelte von der vorigen Versuchsreihe. Da bei späteren Versuchen das Volum des verdichteten Sauerstoffs, also dieselbe Menge, welche durch Jodkalium bestimmt ist, noch in Betracht kommt, so ist gleich bei der Gewichtsmenge des gefundenen Ozons die Gröfse seines Volums bei 0° C. und 760^{mm} B. mit angeführt.

I. Temp. — 8° C.
Ausgeschiedenes Jod 0,157 Grm.
Ozon (gewöhnl. O) 0,0099 Grm.
Vol. 6,92 CC.

II. Temp. 6° C.
Jod 0,1268 Grm.
Ozon 0,008 Grm.
Vol. 5,6 CC.

III. Temp. 10° C.
Jod 0,0824 Grm.
Ozon 0,005 Grm.
Vol. 3,5 CC.

IV. Temp. 18° C.
Jod 0,0375 Grm.
Ozon 0,0023 Grm.
Vol. 1,64 CC.

V. Temp. 26° C.
Jod 0,0229 Grm.
Ozon 0,0015 Grm.
Vol. 1,05 CC.

VI.	Temp. 36° C.	VII.	Temp. 44° C.
	Jod 0,015 Grm.		Jod 0,0137 Grm.
	Ozon 0,00095 Grm.		Ozon 0,0008 Grm.
	Vol. 0,66 CC.		Vol. 0,60 CC.
VIII.	Temp. 54° C.	IX.	Temp. 80° C.
	Jod 0,0117 Grm.		Jod 0,0098 Grm.
	Ozon 0,0007 Grm		Ozon 0,0006 Grm.
	Vol. 0,52 CC.		Vol. 0,42 CC.

Vergleicht man die Zahlenwerthe der vorigen Versuchsreihe mit der letzteren, so wird man im Allgemeinen die eben ausgesprochene Voraussetzung bestätigt finden: Es vermindert sich die Menge des an der Anode gebildeten Silbersuperoxyds ebenso wie die des Ozons bei Erhöhung der Temperatur und vergröfsert sich bei Erniedrigung derselben. Es gewinnt also hierdurch schon die Ansicht, dafs das vom + Pole gebildete Silberoxyd durch Ozon gebildet ist, einen Grund ihrer Berechtigung.

Eine scheinbare Inconsequenz im Verhalten beider Körper findet sich indefs auch hier. Bei der Temperatur unter 10° C. nimmt die Menge des AgO im Gegensatz zum Verhalten bei höheren Temperaturen als 10° C. in bestimmter Weise wieder ab, während anderseits die Menge des Ozons im umgekehrten Verhältnifs steht und bei Temperaturen unter 10° C. bedeutend zunimmt. Dieses merkwürdige Verhalten des AgO läfst sich auf diese Weise erklären, dafs man beim Ozon eine geringere Wirkung auf Silber bei niedrigeren Temperaturen annimmt, also dafs nicht alles an der Silberanode entbundene Ozon zur Bildung von Superoxyd verwandt wird, sondern ein gewisser Theil desselben sich noch im unzersetzten Zustande an der Electrode vorfindet.

Einige in dieser Richtung angestellte Versuche liefsen bald die Zulässigkeit dieser Annahme erkennen. Es wurden zwei Versuche, einer bei 0° C. und der andere bei — 10° C.

in derselben Weise ausgeführt, wie oben bei den Bestimmungen des Ozons, nur mit der Abänderung, dafs am + Pol an die Stelle des Platindrahts ein Silberkolben gesetzt wurde. In beiden Fällen wurde im Jodkaliumapparat eine Abscheidung von Jod bemerkt, und das Gas zeigte den bekannten Geruch nach Ozon. Bei dem bei — 10° C. ausgeführten Versuche wurde die Menge des ausgeschiedenen Jods bestimmt. Es waren 0,0063 Grm. Jod ausgeschieden, welches 0,0004 Grm. Ozon ($\mp O$) entspricht.

Es giebt uns dieses wieder einen neuen Beweis für die Annahme Wöhler's, dafs das AgO am + Pole nur durch Ozon gebildet sein kann; denn da die Bildung des AgO und Ozons bei höheren Temperaturen als 10° C. im gleichen Verhältnifs zu einander stehen, bei Temperaturen von 10° C. abwärts das entstandene minus in der Superoxydbildung durch das Freiwerden von Ozon bedingt ist, also stets von der vorhandenen Menge dieses Körpers abhängig ist, so ist wohl ohne Zweifel die Erklärung und Begründung der obigen Annahme dadurch gegeben; zugleich auch wird dadurch die Menge Ozon annähernd bestimmt, welche in Wirklichkeit bei der Electrolyse des Wassers gebildet wird.

Es würde nun hier vielleicht noch der Einwand gemacht werden können, dafs ein gewisser Theil des Silbersuperoxyds durch die Zersetzung des in Lösung befindlichen schwefelsauren Silbers gebildet sein könne, was um so mehr nahe liegt, da besonders bei der bei höheren Temperaturen ausgeführten Zersetzung in der Flüssigkeit eine ziemlich beträchtliche Menge Silber enthalten ist, z. B. bei 54° C. sind es 0,218 Grm. und bei 80° C. schon 0,573 Grm. Silber, also eine Concentration, wobei durch Electrolyse zwischen Platinelectroden schon Silbersuperoxyd abgeschieden wird.

Zur Beseitigung dieses Einwandes wurde die bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Flüssigkeit zwischen

Platinelectroden bei derselben Temperatur zersetzt, bei welcher die Lösung von schwefelsaurem Silber vorhin erhalten worden war. Es zeigte sich bei keinem Versuch eine Abscheidung von Silbersuperoxyd.

Nach den bis jetzt mitgetheilten Thatsachen ist es nun wohl gerechtfertigt, wenn man annimmt, dafs die Bildung des Silbersuperoxyds am positiven Pole nur eine Folge sei der Oxydation des Silbers durch das an demselben Pole bei der Electrolyse des Wassers gebildete Ozon.

Es erübrigt jetzt nur noch, zu untersuchen, auf welche Weise das Erscheinen des metallischen Silbers am + Pole neben der Bildung des Superoxyds am + Pole zu erklären ist, ob beide von einander unabhängig sind oder in gewissen Beziehungen zu einander stehen.

Bevor Silber am — Pole auftreten kann, ist es nothwendig, dafs dieses Metall in Lösung dort vorhanden ist. Eine Lösung von Silber entsteht nun aber bei der Electrolyse des Wassers, zugleich neben Silbersuperoxyd, sobald eine Anode von Silber angewandt wird; aus dieser Lösung nur allein kann das Silber nach den allgemeinen Gesetzen der Electrolyse abgeschieden sein. Es würden also hier nur die Facta festzustellen sein, welche eine Lösung des Silbers an dieser Stelle bewirken können.

Nach dem Vorgange, welcher bei der Electrolyse des Wassers stattfindet, können nur drei derartige Fälle als möglich betrachtet werden, nämlich: eine Zersetzung des Superoxyds durch die verdünnte Schwefelsäure, eine directe Oxydation des Silbers durch den am + Pol auftretenden inactiven Sauerstoff, und endlich drittens durch Zersetzung des Silbersuperoxyds durch das bei der Electrolyse des Wassers am + Pole gebildete Wasserstoffsuperoxyd.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dafs concentrirte Schwefelsäure auf Silbersuperoxyd in der Weise zersetzend

einwirkt, dafs einerseits schwefelsaures Silber gebildet, andererseits aber Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Der letztere soll nach den Versuchen von Schönbein *) etwas Ozon enthalten und zur Darstellung dieses Körpers sich das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu AgO benutzen lassen. Eine ähnliche Wirkung der verdünnten Schwefelsäure ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden, und es war daher nöthig, das Verhalten des AgO zu verdünnter Schwefelsäure noch durch Versuche festzustellen.

Zu diesem Zweck wurde sowohl das aus einer Silberlösung zwischen Platinelectroden erhaltene, als auch das auf einer Silberanode bei der Zersetzung des Wassers erhaltene Silbersuperoxyd verwandt. Bei beiden Superoxyden zeigte sich dasselbe Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure wie zu concentrirter Säure; es wurde allmälig unter Sauerstoffentwickelung aufgelöst. Der freiwerdende Sauerstoff war bei Anwendung der verdünnten Schwefelsäure frei von Ozon.

Wie in der ersten Versuchsreihe zu ersehen ist, steigt die Menge des am — Pole abgeschiedenen Silbers, so wie die Menge des in Lösung befindlichen Silbers, mit der Temperatur, bei der die Electrolyse ausgeführt wurde. War es auch jetzt schon unwahrscheinlich, dafs alles bei höherer Temperatur von der Anode fortgeführte Silber vorher als Silbersuperoxyd vorhanden gewesen sei, wie weiter unten noch präciser bewiesen werden wird, so konnte doch immerhin bei Erhöhung der Temperatur durch energische Einwirkung der verdünnten Säure dieses Plus von weggeführtem Silber dennoch theilweise vom Superoxyd der Anode herstammen und durch die bei höherer Temperatur gesteigerte Wirkung

*) Journal f. pract. Chemie LXVI.

der Säure in gröfserer Menge zersetzt und dadurch die Flüssigkeit an Silber bereichert worden sein.

Es wurden hier einige Versuche in dieser Richtung angestellt und zugleich auch verglichen die Zersetzung des Silbersuperoxyds durch verdünnte Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise und bei der Electrolyse des Wassers. Zu ersterem Zweck wurde einfach eine gewisse Menge AgO, welches bei Zersetzung des Wassers auf einer Silberanode gewonnen war, in einem Platinlöffel während einer bestimmten Zeit und verschiedener Temperatur der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure ausgesetzt. Anderseits wurde dann eine gleiche Quantität AgO bei derselben Temperatur und während derselben Zeit in einem Platinlöffel, der zugleich als Anode diente, der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure ausgesetzt, während gleichzeitig durch dieselbe der Strom passirte und Wasser zersetzte. Die Säure und Stromstärke war hier dieselbe, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

I. Temperatur 10° C. Dauer des Versuchs $1^1/_2$ Stunden. Angewandtes AgO = 0,2 Grm.

Es wurden während der Electrolyse des Wassers gelöst = 0,063 Grm. AgO; davon am — Pole abgeschiedenes Ag, entsprechend 0,046 AgO

und in der Flüssigkeit noch gelöstes Ag = 0,017 AgO.

0,063 Grm. AgO.

Von derselben Menge AgO unter gleichen Bedingungen auf gewöhnliche Weise der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure ausgesetzt, wurden gelöst 0,056 Grm. AgO.

II. Temperatur 44° C. AgO = 0,2 Grm.

Während der Electrolyse gelöstes AgO = 0,155 Grm.

am — Pole Ag = 0,135 Grm. AgO

in der Flüssigkeit Ag = 0,020 „ „

0,155 Grm. AgO.

Auf gewöhnliche Weise zersetztes AgO = 0,147 Grm.

III. Temperatur 80° C. AgO = 0,2 Grm.

Bei beiden Versuchen wurde alles AgO in 20 Minuten unter stürmischer Entwickelung von Sauerstoff gelöst.

Durch diese wenigen Versuche ist zur Genüge dargethan, dafs das am — Pole abgeschiedene und das in Lösung befindliche Silber theilweise durch Zersetzung des AgO durch die verdünnte Schwefelsäure fortgeführt ist, und deshalb auch die Quantität des noch an der Anode vorhandenen AgO nicht ein Mafs ist für das in Wirklichkeit während der ganzen Dauer der Electrolyse gebildete Silbersuperoxyd, sondern es ist stets ein Theil des in Lösung und am — Pol befindlichen Silbers dem noch an der Anode vorhandenen Silbersuperoxyde hinzuzuaddiren.

Das bei den obigen Versuchen bei der Electrolyse auftretende geringe plus an zersetztem AgO läfst sich wohl einfach durch die gröfsere Concentration der Säure in der Nähe des + Pols und durch die hierdurch vermehrte Wirkung derselben erklären.

Die Menge des Silbersuperoxyds, welche durch die verdünnte Schwefelsäure während der Action an der Anode zersetzt wurde, läfst sich natürlich nur approximativ bestimmen; es steht uns kein directer Weg zu Gebote, auf dem wir zur Kenntnifs der Quantität des in Wirklichkeit gebildeten Silbersuperoxyds gelangen könnten. Vielleicht die einzige annähernde Schätzung der direct gebildeten Superoxydmenge giebt die Entstehung dieses Körpers selbst an, wenn man das Superoxyd als nur durch Ozon gebildet betrachtet.

Bei Vergleichung der Ozonmengen, welche bei verschiedenen Temperaturen gebildet werden, mit den Quantitäten des bei gleicher Temperatur gebildeten Silbersuperoxyds fand sich bei den Temperaturgraden unter 10° C. eine Abnahme in der am + Pol auftretenden Menge AgO, sowie überhaupt eine Abnahme in der von der Anode fortgeführten Silbermenge. Es wurde sodann bewiesen, dafs der Grund zu diesem abweichenden Verhalten in der Superoxydbildung

darin seine Erklärung finde, dafs ein Theil des gebildeten Ozons nicht zur Wirkung gelange und als solches in dem am + Pole auftretenden Sauerstoffgase noch vorhanden sei, wodurch natürlich die Menge des auftretenden AgO verringert werden mufste, obgleich das Ozon bei Erniedrigung der Temperatur sich stets vermehrte. Durch dieses Verhalten glaube ich zu der Voraussetzung berechtigt zu sein, wenn ich annehme, dafs alles Silber, welches bei der von 10° C. abwärts an stattfindenden Electrolyse von der Anode fortgeführt wird, als die in Wirklichkeit gebildete Menge Silbersuperoxyd anzusehen ist. Es würde sich mit den bis jetzt gemachten Beobachtungen über das Verhalten des Ozons zum Silber und anderen oxydablen Stoffen nicht vereinbaren lassen, wollte man annehmen, dafs der am + Pole auftretende inactive Sauerstoff eine Oxydation des Silbers dann noch bewirken könne, wenn schon der Affinität des Ozons zum Silber bestimmte Grenzen gesetzt sind und dieses nicht mehr im Stande ist, seine grofse oxydirende Wirkung bei jener Temperatur gegen das Silber vollständig zu äufsern.

Bei den Temperaturen über 10° C. wird man nicht mehr im Stande sein, mit Bestimmtheit die direct gebildete Menge Silbersuperoxyd zu verfolgen, sondern es tritt hier ein Umstand ein, der auf das Resultat der Electrolyse von grofsem Einfluss ist. Es ist dieses die Oxydation des Silbers durch den am + Pole, im Status nascendi auftretenden Sauerstoff, und die dadurch bedingte Vermehrung des Silbers in der Lösung und am — Pol.

Läfst man die Menge des Silbers, welche bei höheren Temperaturen als die gewöhnliche von der Anode weggeführt ist, unberücksichtigt, so wird man sich vielleicht zu Anfang der Ansicht hinneigen, dafs das am — Pole abgeschiedene und das in der Flüssigkeit befindliche Silber nur allein durch Zersetzung des Silbersuperoxyds durch die Säure

fortgeführt ist, besonders da man bei Unterbrechung des Stromes die Wirkung der Säure durch das Aufsteigen von Sauerstoffgas an der Anode von Anfang an beobachten kann. Bei gewissen Temperaturen, bis etwa 10° C., wird diese Anschauung die richtige sein; bei der bei höheren Temperaturen ausgeführten Electrolyse läfst sie sich jedoch nicht mehr durchführen. Bei der über 10° C. liegenden Temperatur ist mit der Erhöhung der Temperatur stets eine Vermehrung des fortgeführten Silbers verbunden, wovon nur immer ein kleiner Theil der Zersetzung der Schwefelsäure auf das Superoxyd und alles übrige der Oxydation durch den am + Pole auftretenden Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Einen bestimmten Beweis für die Unzulässigkeit der Ansicht, dafs alles am — Pole und in der Flüssigkeit auftretende Silber vom Silbersuperoxyd des + Pols herrühre und dasselbe durch die verdünnte Schwefelsäure von hier fortgeführt sei, giebt das Gesetz der äquivalenten Zersetzung des galvanischen Stromes.

Nach diesem Gesetze werden bekanntlich von den verschiedenen chemischen Verbindungen durch dieselbe Menge Electricität in einerlei Zeit stets äquivalente Mengen zersetzt. Es wird an dieser Stelle, bei der Electrolyse des Wassers mit einer Silberanode, also auch im Zersetzungsgefäfs stets dieselbe Menge Sauerstoff und Wasserstoff auftreten, wie in dem eingeschalteten Voltameter.

Bei der bei 80° C. ausgeführten Zersetzung in der ersten Versuchsreihe sind nun 7,489 Grm. Silber von der Anode fortgeführt, während zugleich in derselben Zeit im Voltameter 1 Liter Wasserstoff, also auch $^1/_2$ Liter Sauerstoff entwickelt wurde. Ein halber Liter Sauerstoff bei 0° C. u. 760 B. wiegt 0,7149 Grm.; diese Menge würde bei Oxydation des Silbers zu Silbersuperoxyd 5,54 Grm. AgO (4,817 Grm. Ag) entsprechen. Bei der bei 80° C. stattgefundenen Zersetzung

ist nun aber die doppelte Menge Silber oxydirt, und es würde auch eine fast doppelt so grofse Menge Sauerstoff, als in Wirklichkeit gebildet ist, zur Bildung von AgO nöthig gewesen sein. Dieses ist aber nach dem allgemeinen Gesetze der äquivalenten Zersetzung des galvanischen Stromes nicht möglich, und man kann daher mit Bestimmtheit annehmen, dafs bei höheren Temperaturen als die mittlere die ganze Menge Silber, welche von der Anode fortgeführt wurde, bis auf wenige Centigramme oder Milligramme durch den gewöhnlichen Sauerstoff oxydirt worden ist und nicht durch Zersetzung des AgO durch die Schwefelsäure in Lösung und von da an den — Pol geführt wurde. Bei den von 80° C. abwärts liegenden Temperaturen wird jenes Verhältnifs allmälig aufgehoben; es ist hier ein Theil des fortgeführten Silbers als zersetztes Superoxyd anzusehen und also auch dem noch vorhandenen Superoxyd hinzuzufügen.

Das oben angegebene Gewicht von $^1/_2$ Liter Sauerstoff weicht in Bezug auf Temperatur und Druck ein wenig vom wahren ab; diese kleine Differenz wird durch den Sauerstoff, welcher an der Silberanode noch in geringer Menge auftritt, wieder reichlich ausgeglichen.

Es bleibt jetzt noch übrig, auch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds, als Zersetzungsmittel des Silbersuperoxyds, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Eine characteristische Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds ist, die Superoxyde der Metalle bei Gegenwart von Säure zu einer niedrigeren Oxydationsstufe zu desoxydiren, unter gleichzeitiger Zersetzung des ersteren zu Wasser und Sauerstoff. Das Superoxyd des Metalls zerlegt sich ebenfalls in Sauerstoff und Oxyd resp. Oxydul, welches dann mit der freien Säure in Verbindung tritt.

Wirkt also das bei der Electrolyse des Wassers gebildete Wasserstoffsuperoxyd auf das gleichzeitig am + Pole

abgeschiedene Silbersuperoxyd ein, so wird sich unter Entwickelung von Sauerstoff schwefelsaures Salz bilden, welches theilweise in Lösung bleibt, theils aber durch Zersetzung des Stromes wieder in Metall, welches sich am — Pole abscheidet, und in Sauerstoff und Säure, welche nach dem + Pole wandern, zerlegt wird.

Nach den bis jetzt nur allein von Meidinger *) ausgeführten Untersuchungen über die Bildung von HO bei der Electrolyse des Wassers war zu vermuthen, dafs dieser Körper bei der Ueberführung des Silbers vom positiven zum negativen Pole eine nicht unbedeutende Rolle spielen werde.

Meidinger entdeckte zuerst bei seiner Untersuchung über voltametrische Messungen, dafs bei der Electrolyse des Wassers neben Ozon auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Er schliefst aus seinen Untersuchungen, dafs die bei der Zersetzung des Wassers unter gewissen Umständen in dem Gasvolum auftretende Differenz hauptsächlich in der Bildung von HO seine Ursache finde, und dafs dieser Körper unter gewissen günstigen Umständen in sehr grofsen Quantitäten bei der Electrolyse des Wassers auftreten könne.

Directe quantitative Bestimmungen des HO sind von Meidinger nicht gemacht; er nimmt einfach an, dafs aller Sauerstoff, welcher am + Pole verschwunden ist, zur Bildung von HO verwandt ist. Bei diesen Voraussetzungen ist er denn zu ungewöhnlichen und höchst merkwürdigen Resultaten gelangt.

Bei einem Versuche erhielt Meidinger z. B. in 40 Minuten einen Verlust von 93 CC. Sauerstoff, also in 12 Stunden 3600 CC., was 11 Grm. HO entspricht. Meidinger glaubt sogar, dafs dieses Verhalten sich practisch zur Darstellung des HO verwenden lasse.

*) Diese Annalen LXXXVIII, 57.

Da von Meidinger bei seiner Untersuchung keine directen quantitativen Bestimmungen gemacht worden sind, so war es bei vorliegender Untersuchung zuerst nothwendig, die bei der Electrolyse des Wassers gebildete Menge des HO quantitativ zu bestimmen.

Bei den zu diesem Zweck ausgeführten Experimenten bin ich nun aber zu Resultaten gelangt, welche mit den Ansichten Meidinger's in keiner Weise zu vereinigen sind, und besonders die Annahme Meidinger's, dafs das bei der Electrolyse des Wassers bei gewissen Umständen erhaltene minus im Volum des Sauerstoffs nur einer Bildung von HO zuzuschreiben sei, sehr in Frage stellen.

Zersetzt man eine verdünnte Schwefelsäure von der Concentration, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen angewandt wurde, durch den electrischen Strom zwischen Platinelectroden, so wird man nach einiger Zeit in der Flüssigkeit auf Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister eine Bläuung des letzteren wahrnehmen. Fügt man zu derselben Flüssigkeit andere characteristische Reagentien auf HO, z. B. Kaliumpermanganat oder chromsaures Kalium, so wird man nicht die geringste Reaction, weder Entfärbung noch Bläuung, auftreten sehen.

Bei einem anderen Versuche, wo die Anode von einer Thonzelle umgeben war, konnte eben so durch Chamäleon und Chromsäure keine Reaction erhalten werden, obgleich zu 400 Grm. der zersetzten Flüssigkeit nur zwei Tropfen einer Zwanzigstel-Normallösung von Kaliumpermanganat hinzugefügt wurden.

Nach diesen negativen Resultaten liefs sich wohl annehmen, dafs die Menge des HO, die bei der Electrolyse des Wassers gebildet wurde, nur eine ungeheuer geringe sein mufste. In $^1/_2$ Liter verdünnter Schwefelsäure, welche nur 0,001 Grm. HO enthält, bekommt man mit Chamäleon

noch die deutlichste Reaction, und ebenso wird man in derselben Menge Flüssigkeit mit einem Gehalt von 3 bis 4 Milligrm. HO mit Chromsäure noch eine characteristische Reaction wahrnehmen können. In der durch den Strom zersetzten Säure konnte also, da durch Chamäleon nicht die geringste Reaction erhalten wurde, nicht einmal jene geringe Menge HO enthalten sein; dafs dennoch durch Jodkalium die Gegenwart des HO angezeigt wurde, giebt bei der ausgezeichneten Empfindlichkeit desselben gegen HO noch keinen Beweis für das Vorhandensein einer solchen Menge, die bei der vorliegenden Untersuchung hätte zur Berücksichtigung gelangen können.

Es drängt sich hier unwillkürlich die Frage auf, ob nicht auch im Verlauf der Electrolyse gröfsere Mengen HO gebildet werden können, die durch den zersetzenden Einflufs der übrigen Jonen wieder zersetzt worden sind. Es konnte z. B. der an der Kathode auftretende Wasserstoff oder das mit dem HO an derselben Electrode gebildete Ozon zersetzend auf das eben gebildete HO wirken und dieses gleich wieder nach seiner Bildung auf seinen Ursprung zurückführen.

Eine theilweise Bestätigung findet diese Annahme durch die folgenden Versuche.

Es wurde zu 400 Grm. verdünnter Schwefelsäure von 1,1 spec. Gewicht während der Zersetzung durch den Strom eine verdünnte Lösung von HO allmälig hinzugetröpfelt und dann nach Beendigung des Versuchs die noch unzersetzt gebliebene Menge HO bestimmt. Die Zersetzung wurde bei allen Versuchen bei gleicher Temperatur, bei 12° C., ausgeführt und so lange ausgedehnt, bis im Voltameter 1 Liter Wasserstoff entwickelt war. Die Electroden bildeten 2 Zoll lange Platindrähte. Bei den ersten beiden Versuchen war der positive resp. negative Pol von einem schützenden Glas-

cylinder umgeben, dessen Inhalt durch eine kleine seitliche Oeffnung mit dem übrigen Inhalte in Communication stand. Die Lösung des HO wurde während des Versuchs allmälig zu der Flüssigkeit des kleinen Cylinders hinzugefügt; ihr Gehalt an HO betrug in 20 CC. 3 Milligrm. Als Titrirflüssigkeit diente eine auf Oxalsäure gestellte Lösung von Kaliumpermanganat. 20 CC. Lösung des HO = 16 CC. $KMnO^4$.

I. Der + Pol vom Cylinder umgeben.

20 CC. Lösung von HO vor der Electrolyse	=	16 CC. $KMnO^4$
nach „ „	=	10,5 „ „
Zersetztes HO	=	5,5 CC. $KMnO^4$
	=	0,001 Grm. HO.

II. Der — Pol vom Cylinder umgeben.

20 CC. HO vor der Electrolyse	=	16 CC. $KMnO^4$
nach „ „	=	6,4 „ „
Zersetztes HO	=	9,6 CC. $KMnO^4$
	=	0,0018 Grm. HO.

III. Beide Pole frei in der Flüssigkeit.

20 CC. HO vor der Electrolyse	=	16 CC. $KMnO^4$
nach „ „	=	8,8 „ „
Zersetztes HO	=	7,2 CC. $KMnO^4$
	=	0,0013 Grm. HO.

Aus diesen Versuchen geht schon zur Genüge hervor, dafs die freiwerdenden Jonen auf das HO eine mehr oder weniger starke, zersetzende Wirkung äufsern können. Ganz besonders wird die Menge des HO durch den am — Pole auftretenden Wasserstoff beeinträchtigt, hier beträgt die Menge des zersetzten HO 60 pC.

Wie sich aus diesen Resultaten schliefsen läfst, wird, sobald sich wirklich bei der Electrolyse des Wassers eine gröfsere Menge HO bildet, die direct gebildete Menge HO nach der Beendigung des Experiments sich nicht mehr in jener Menge vorfinden; der noch unzersetzte Theil wird

unter den günstigsten Umständen vielleicht nur die Hälfte des wirklich gebildeten Wasserstoffsuperoxyds repräsentiren.

Wie aber schon bemerkt wurde, ist von Meidinger angenommen, dafs der am + Pole unter gewissen Umständen auftretende Verlust an Sauerstoff hauptsächlich der Bildung von HO zuzuschreiben sei, jedoch ohne weitere Begründung dieser Annahme durch directe quantitative Versuche. In dem Vorhergehenden habe ich nun aber gezeigt, dafs die Menge von HO eine verschwindend kleine ist, ja so geringfügig, dafs sie nicht durch unsere besseren Bestimmungsmittel quantitativ ermittelt werden kann. Es ist also im hohen Grade unwahrscheinlich, dafs die Differenz im Volum des Sauerstoffs, die nach Meidinger's Versuchen sehr bedeutend sein kann, nur einer Bildung von HO zuzuschreiben ist.

Es sind indefs die bisher angeführten Gründe gegen die Meidinger'sche Ansicht nicht vereinzelt, es lassen sich auch noch gewichtigere dagegen vorbringen. Stellt man der Annahme Meidinger's die hier mitgetheilten Versuche und Resultate gegenüber, so wird man sich vielleicht zu der Ansicht hinneigen, dafs dennoch die Meidinger'sche Annahme die richtige sein könne, indem man annimmt, dafs der verschwundene Sauerstoff zur Bildung von HO verwandt worden ist, dieses aber gleich nach seiner Bildung durch die an beiden Polen auftretenden Jonen vernichtet wurde und unserer Wahrnehmung dadurch entging.

Sobald man nicht quantitativ zu Werke geht, wird dieser Mittelweg zur Erklärung der obigen Erscheinung genügen; anders gestaltet sie sich aber, sobald man versuchen wird, sie durch Zahlen zu belegen.

Wird das bei der Electrolyse des Wassers gebildete Wasserstoffsuperoxyd durch den Wasserstoff der Kathode zersetzt, so wird sich einfach Wasser bilden. Es findet also eine der zersetzten Menge HO äquivalente Consumtion von

Wasserstoff statt und folglich wird auch ein minus im Volum des Wasserstoffs am — Pole auftreten. Ist dagegen andererseits eine Zersetzung des HO durch das am + Pole gebildete Ozon eingetreten, so wird hier keine Veränderung im Volum des Sauerstoffs zu bemerken sein, indem das vorher durch Oxydation des H_2O zu HO verbrauchte Sauerstoffquantum, jetzt wieder durch die Zersetzung des HO durch Ozon, welche wieder H_2O und Sauerstoff geben, regenerirt wird. — Es würde also bei diesen Voraussetzungen die quantitative Bestimmung der Jonen zu entscheiden haben, welche Ansicht der Wirklichkeit am Meisten nahe kommt, ob überhaupt die bei der Electrolyse des Wassers gebildete Menge HO bei der Ueberführung des Silbers zu berücksichtigen ist, und dieser Körper, wenn seine Menge wirklich beträchtlich ist, fast allein die unter Umständen auftretende grofse Differenz im Volum des Sauerstoffs bedingen kann.

Ich habe hier zunächst Versuche über die Quantität der abgeschiedenen Jonen mit der bisher gebrauchten Säure von 1,1 spec. Gewicht angestellt, und darauf die gleichen Versuche mit einer Säure und unter denselben Umständen, wie sie Meidinger bei seiner Untersuchung angewandt hat, wiederholt.

Als Mafs für die Quantität des durch den Strom zersetzten Wassers benutzte ich das Poggendorff'sche s. g. Silbervoltameter, welches bekanntlich sehr genaue Beobachtungen zuläfst. Aus der Menge des abgeschiedenen Silbers wurde die Volumgröfse der freigewordenen Jonen berechnet und dann mit den erhaltenen, bei bestimmter Temperatur und Druck gemessenen Gasvolumen verglichen.

Da bei der Bestimmung der Jonen alle Möglichkeiten, welche eine Differenz in dem Volum derselben veranlassen konnten, hier zur Berücksichtigung kommen mufsten, so wurde auch noch aufser der Bestimmung der freigewordenen

Jonen eine Bestimmung der Gasmenge angenommen, welche von der zersetzten Flüssigkeit absorbirt worden war. Die Ausführung dieser Bestimmung wird weiter unten betrachtet werden.

Die Stromstärke war bei allen Versuchen ähnlich dem vorhergehenden, bei einer Ablenkung von 10°. Die beiden Electroden bestanden aus je 2 Zoll langen, in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten. Zur möglichsten Verminderung der Absorption der Gase von der zu zersetzenden Flüssigkeit wurde diese nur in der möglichst geringsten Menge angewandt, weshalb denn auch die Mefscylinder nur eine beschränkte Gröfse von 150 CC. haben konnten; bei ihrer Anfüllung mit Gas wurden sie, während der Strom unterbrochen war, in gröfsere graduirte Cylinder umgefüllt, und hierin nach einiger Zeit, nachdem das Gas die Lufttemperatur angenommen hatte, gemessen.

I. Zersetzungsflüssigkeit 600 CC.
Temperatur derselben 0° C.
Im Voltameter abgeschiedenes Silber
= 7,1 Grm. entspricht H = 736 CC. } bei 0° C. und
O = 368 „ } 760 B.

Erhalten

752 CC. Wasserstoff bei 4° C. u. 755^m B. =
730 CC. „ bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 736 CC.
Gefunden 730 „
Verlust 6 CC. Wasserstoff.

356 CC. Sauerstoff bei 4° C. und 755^m B. =
346 CC. „ bei 0° C. und 760^m B.

Berechnet 368 CC.
Gefunden 346 „
Verlust 22 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Flüssigkeit waren gelöst an Gas 6,6 CC.
Der Ozongehalt von 356 CC. O_3 als gewöhnlicher O berechnet = 1,99 CC.

II. Temp. 10° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber
= 6,68 Grm. = H, 692 CC.
O, 346 „

Erhalten
750 CC. Wasserstoff bei 15° C. u. 748m B. =
687 CC. „ bei 0° C. u. 760m B.
Berechnet 692 CC.
Gefunden 687 „
Verlust 5 CC. Wasserstoff.

358 CC. Sauerstoff bei 15° C. u. 748m B. =
328 CC. „ bei 0° C. u. 760m B.
Berechnet 346 CC.
Gefunden 328 „
18 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Flüssigkeit waren gelöst 5,4 CC. Gas.
358 CC. Sauerstoff enthielten 0,58 CC. Ozon.

III. Temp. 20° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber
= 6,87 Grm. = H, 712 CC.
O, 356 „

Erhalten
773 CC. Wasserstoff bei 15° C. u. 742m B. =
705 CC. „ bei 0° C. u. 760m B.
Berechnet 712 CC.
Gefunden 705 „
Verlust 7 CC. Wasserstoff.

378 CC. Sauerstoff bei 15° C. u. 742m B. =
344 CC. „ bei 0° C. u. 760m B.
Berechnet 356 CC.
Gefunden 344 „
Verlust 12 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Säure waren gelöst 3,6 CC. Gas.
378 CC. Sauerstoff enthalten 0,39 CC. Ozon.

Schon diese drei Versuche werden hinreichen, die vorhin ausgesprochene Ansicht über die Quantität der Wasserstoffsuperoxydbildung bei der Electrolyse des Wassers zu

bestätigen, und gleichzeitig am Besten beweisen, dafs man keinen grofsen Fehler begehen wird, wenn man bei der Ueberführung des Silbers die Einwirkung des HO auf das am + Pole gebildete AgO ganz vernachlässigt. Es ist selbstverständlich, dafs diese Annahme nur für die Zersetzungen bestimmend ist, bei welchen eine Säure von 1,1 spec. Gew. zur Anwendung gekommen ist; bei einer gröfseren Concentration der Säure ist das Verhalten der Jonen, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein wesentlich verschiedenes von dem Verhalten derselben bei jener Concentration.

Der sehr geringe Verlust von Wasserstoff bei allen drei Versuchen ist für den vorliegenden Zweck hier weiter gar nicht zu berücksichtigen; er zeigt uns aber, dafs an eine Zersetzung des HO durch Wasserstoff in diesen Fällen nicht zu denken ist. Dieser geringe Verlust, der bei allen drei Versuchen fast gleich ist, wird jedenfalls aufser den kleinen unvermeidbaren Fehlern beim Ablesen der Temperatur und des Barometerstandes hauptsächlich durch Strömungen in der Flüssigkeit und Absorption der Säure entstanden sein. Dasselbe läfst sich auch theilweise vom Verlust des Sauerstoffs sagen. Die gröfste Menge des von der Flüssigkeit absorbirten Gases bestand aus Sauerstoff. Bei jedem Versuch wurde noch besonders das Verhalten des $KMnO^4$ und des Jodkaliumkleisters zur Flüssigkeit beobachtet. Durch ersteres konnte an keiner Stelle eine Reaction erhalten werden; die Bläuung des letzteren, obgleich anscheinend sehr intensiv, verschwand sogleich wieder auf Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von dithionigsaurem Natrium. Die Menge des HO, welche nach der Electrolyse noch in der Flüssigkeit vertheilt war, konnte demnach nur eine ungeheuer geringe sein, jedenfalls nicht einmal 1 Milligrm. betragen.

Die quantitative Bestimmung der gelösten Gase wurde in folgender Weise ausgeführt:

Eine, etwa 100 Grm. Wasser fassende, einerseits in eine lange feine Spitze und anderseits in eine etwa 2 Zoll lange Röhre ausgezogene Kugel, wurde so weit mit Wasser angefüllt, dafs nur noch etwa $^1/_{10}$ vom Raum derselben mit Luft angefüllt war. Die nach unten gehende Röhre war mittelst eines engen Gummischlauchs mit einer anderen, gerade 200 CC. fassenden Kugel, welche die untersuchende Flüssigkeit enthielt, in Verbindung gesetzt; die Communication zwischen beiden Kugeln war durch eine Klemmschraube unterbrochen.

Es wurde zuerst die obere kleine Kugel auf die Weise luftleer gemacht, dafs der Inhalt derselben auf einem Sandbade so lange im stärksten Kochen erhalten wurde, bis etwa nur noch der vierte Theil des Wassers im Rückstande war, und dann während des Kochens in feine Spitze zugeschmolzen. Jetzt erst wurde die Klemmschraube zwischen beiden Kugeln geöffnet, und die untere, die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Kugel in erhitztes Wasser getaucht. Schon gleich nach dem Oeffnen der Klemmschraube beobachtete man das Aufsteigen von Gasbläschen, was sich beim Erwärmen der Kugel immer mehr verstärkte, bis endlich die Flüssigkeit zwischen 50 u. 60° C. in's Kochen gelangte. Sie wurde dann hierin etwa 5 Minuten erhalten, dann durch das Schliefsen der Klemmschraube die Communication zwischen beiden Kugeln wieder unterbrochen und die obere Kugel von der unteren getrennt. In der zugeschmolzenen Kugel mufste jetzt alles Gas vorhanden sein, welches vorher in der Flüssigkeit gelöst war. Um das Volum des Gases zu bestimmen, wurde nun die Spitze unter Quecksilber abgebrochen und das Gas nach dem Austritt aus der Kugel in einer graduirten Röhre gemessen.

Aus den bis hierher erhaltenen Resultaten ist jetzt wohl das Verhalten des Silbers bei der Electrolyse des Wassers zur Genüge dargethan, obgleich bei einigen Erscheinungen

an die Stelle der Beweise nur Hypothesen treten konnten. Faſst man die Resultate der Versuche noch einmal zusammen, so wird sich Folgendes ergeben:

Die Bildung des Silbersuperoxyds bei der Electrolyse des Wassers, bei Anwendung einer Silberanode, ist eine Folge der Einwirkung des Ozons auf die Electrode. Da nur das Ozon die Bildung von AgO veranlaſst, so giebt uns die Quantität des Silbersuperoxyds zugleich ein indirectes Maſs für die Quantität des Ozons, welches bei der Electrolyse des Wassers gebildet wurde, und diese ist dann bedeutend gröſser als diejenige, welche bei Anwendung von Platinelectroden in freiem Zustande auftritt.

Bei den von 10° C. abwärts ausgeführten Zersetzungen stammt das an den — Pol geführte, so wie das in der Flüssigkeit vorhandene Silber vom Silbersuperoxyd des + Pols; es ist dieses also auch dem AgO des + Pols hinzuzufügen und bei der davon abgeleiteten Ozonmenge in Rechnung zu bringen.

Bei den Zersetzungen, welche bei Temperaturen stattfinden, die über 10° C. liegen, läſst sich die in Wirklichkeit gebildete Menge AgO nicht mehr bestimmen, da von hieran zugleich der an der Anode auftretende inactive Sauerstoff eine Oxydation des Silbers bewirkt, und bei höheren Temperaturen nur dieser fast ausschlieſslich zur Wirkung gelangt und fast vollständig zur Oxydation des Silbers verwandt wird.

Die Ueberführung des Silbers von dem an der Anode gebildeten AgO in die Flüssigkeit und von da an den — Pol ist bedingt durch eine zersetzende Wirkung der verdünnten Schwefelsäure.

Eine zersetzende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds kann bei Anwendung einer Säure von 1,1 spec. Gew. nicht angenommen werden, da jener Körper bei der Electrolyse

einer Säure von der angegebenen Concentration nur in einer verschwindend kleinen Menge auftritt.

Nach den von mir erhaltenen Resultaten bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds war es nicht unwahrscheinlich, dafs auch bei der Electrolyse des Wassers, bei Beobachtung der Umstände, wie sie Meidinger angewandt hat, ein ähnliches Resultat erhalten werden konnte. Es war deshalb nicht uninteressant, zu erfahren, ob bei den grofsen Verlusten an Sauerstoff, wie sie Meidinger bei seinen Versuchen erhalten hat, eine diesem Verluste proportionale Menge Wassersuperoxyd gebildet wird, oder ob in gleicher Weise, wie bei den von mir ausgeführten Versuchen, der Verlust an Sauerstoff nicht einer Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zuzuschreiben ist.

Ich habe zu diesem Zweck einige Versuche in derselben Weise wiederholt, wie sie von Meidinger ausgeführt sind, und gebe die Resultate derselben im Folgenden wieder:

Bei den Versuchen wurde auch hier wieder zur Beobachtung der beiden Jonen ein Poggendorff'sches Silbervoltameter eingeschaltet und aus dem abgeschiedenen Silber die Quantität des zersetzten Wassers bestimmt.

Das spec. Gewicht der angewandten Schwefelsäure betrug 1,3. Die Anode, ein Platindraht, hatte eine Länge von 20^{mm}, die Kathode dagegen von 50^{mm}. Die Ablenkung der Magnetnadel betrug 10^0. Die Gase wurden direct über der Zersetzungsflüssigkeit in Cylindern, die bis auf ganze Grade getheilt waren, gemessen. Das Volum der Zersetzungsflüssigkeit betrug 1600 CC.

I. Temp. 15° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber
= 5,85 Grm. = H, 606 CC. } bei 0° C. und
O, 303 „ } 760^{mm} B.

Erhalten

653 CC. Wasserstoff bei 15° C. u. 743^m B. =

594 CC. „ bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 606 CC.

Gefunden 594 „

Verlust 12 CC. Wasserstoff.

262 CC. Sauerstoff bei 15° C. u. 743^m B. =

238 CC. „ bei 0° C. u. 760^m B.

Berechnet 303 CC.

Gefunden 238 „

Verlust 65 CC. Sauerstoff.

In 1600 CC. Säure waren gelöst an Gas 4,8 CC.

Der Ozongehalt in 262 CC. Sauerstoff = 0,52 CC., als gewöhnlicher O betrachtet. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds liefs sich durch Chamäleon nachweisen. Es wurden von 400 CC. Säure 1,8 CC. $KMnO^4$ entfärbt, also 1600 CC. = 7,2 CC. $KMnO^4$, entsprechend 0,0013 Grm. HO.

II. Temp. 5° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber

6,63 Grm. = H, 687 CC.

O, 343,5 CC.

Erhalten

709 CC. Wasserstoff bei 4° C. und 740^m B. =

672 CC. „ bei 0° C. und 760^m B.

Berechnet 687 CC. Wasserstoff

Gefunden 672 CC. „

Verlust 15 CC. Wasserstoff.

247 CC. Sauerstoff bei 4° u. 740^m B. =

232 CC. „ bei 0° u. 760^m B.

Berechnet 343 CC.

Gefunden 232 „

Verlust 111 CC. Sauerstoff.

In 600 CC. Säure gelöstes Gas = 7,6 CC. Der Ozongehalt in 247 CC. O = 1,4 CC. 400 CC. Säure entfärbten 4,2 CC. $KMnO^4$, also 1600 CC. = 16,8 CC. $KMnO^4$ = 0,0031 Grm. HO.

III. Temp. — 8° C.

Im Voltameter abgeschiedenes Silber
6,82 Grm. = H, 707 CC.
O, 353,5 CC.

Erhalten

714 CC. Wasserstoff bei 0° C. und 738^{m} B. =
689 CC. „ bei 0° C. und 760^{m} B.

Berechnet 707 CC.
Gefunden 689 „
Verlust 16 CC. Wasserstoff.

184 CC. O bei 0° C. und 738^{m} B. =
177,5 „ O bei 0° C. und 760^{m} B.

Berechnet 353,5 CC.
Gefunden 177,5 CC.
Verlust 176 CC. Sauerstoff.

In 1600 CC. Säure gelöstes Gas = 12,8 CC. In 184 CC. O waren enthalten 1,6 CC. Ozon. 400 CC. Säure entfärbten 6,2 CC. $KMnO^4$, also 1600 CC. Säure = 24,8 CC. $KMnO^4$, entsprechend 0,0047 Grm. HO.

Diese Versuche beweisen deutlich, dafs die Annahme Meidinger's nicht zutreffend ist, wenn er annimmt, dafs der Verlust im Sauerstoffvolum durch eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt sei. Es ist allerdings die vorhandene Menge HO eine bedeutend gröfsere, als bei den Versuchen mit Anwendung einer Säure von 1,1 spec. Gewicht; dennoch aber reicht auch diese Menge HO nicht aus, das Deficit im Volum des Sauerstoffs zu decken.

Nimmt man bei dem letzten Versuche das günstigste Verhältnifs an, indem man die Hälfte des Sauerstoffs im noch vorhandenen HO, dann die ganze Menge Ozon dem Verluste hinzuaddirt, und endlich auch noch das gelöste Gas, indem man auch dieses als reinen Sauerstoff betrachtet, jenem hinzufügt, so wird immer noch ein Verlust von über 150 CC. Sauerstoff vorhanden sein. Dieser grofse Verlust, der übrigens bei Meidinger's Versuchen sogar noch gröfser war,

läfst sich auf keine Weise unterbringen; jedenfalls kann man, wie es Meidinger einfach annimmt, nicht die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd als die Ursache desselben betrachten.

Der einzige Ausweg, der uns hier noch bleibt, ist der, dafs man die Entstehung einer noch unbekannten Verbindung als die Ursache des Sauerstoffverlustes annimmt.

Eine eingehende Untersuchung dieser höchst merkwürdigen, bis jetzt noch nicht erklärten Erscheinung werde ich mir für die nächste Zeit vorbehalten.

Nachtrag.

Die Lehrbücher der Physik und Chemie enthalten alle die irrige Angabe, dafs nur Platin und Gold die beiden Metalle sind, welche am positiven Pole nicht oxydirt werden. Ich mufs diesen Irrthum in so weit berichtigen, dafs ich dem Golde diese Eigenschaft abspreche und nur allein von allen Metallen dem Platin diese Passivität gegen Sauerstoff resp. Ozon beilege.

Im Verlauf meiner Untersuchung habe ich die Beobachtung gemacht, dafs das Gold, bei der Electrolyse des Wassers als Anode verwandt, fast eben so rasch oxydirt wird wie das Silber, indem sich auf der Electrode eine dichte Kruste von gelbrothem Goldhydroxyd absetzt, welches nach einiger Zeit von der Anode abgelöst wird und in der Flüssigkeit in Form von atlasglänzenden Schuppen umherschwimmt. Nach einiger Zeit wird man dann auch noch in der Flüssigkeit und am negativen Pole etwas Gold vorfinden.

Bei einem Versuche wurden abgeschieden in $1^1/_2$ Stunden:

an der Anode	0,158 Grm.	Goldhydroxyd
an der Kathode	0,020 „	Gold
in der Flüssigkeit	0,014 „	„

also zusammen etwa 0,150 Grm. Gold oxydirt.

Das im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Goldhydroxyd gab bei der quantitativen Analyse folgende procentische Zusammensetzung:

0,183 Grm. Substanz gaben

			gefunden	berechnet
Gold	0,108 Grm.	=	81,20	79,47
Sauerstoff	0,012 „	=	9,09	9,62
Wasser	0,013 „	=	9,80	10,91
			100,9	100,00.

Die erhaltenen Zahlenwerthe bestimmen also für den Körper die Formel

$$Au^2O^8, 3\,H^2O.$$

Das geringe plus an Gold rührt von einer Reduction des Oxyds durch das Licht her, welches nicht, da die Verbindung selbst schon im Dunkeln zersetzt wird, beim Trocknen zu umgehen ist. Der Sauerstoff wurde nach Abzug des Wassers aus dem Verluste bestimmt, der beim Glühen der Substanz erhalten wurde.

Ueber chlorige Säure;

von *Moritz Brandau.*

(Hierzu Tafel I.)

Die interessante Verwendung, welche die chlorige Säure neuerdings als Reagens bei Untersuchung organischer Körper erfahren hat, die verhältnifsmäfsig sehr geringe Kenntnifs in reinem Zustande und vorzugsweise die bei gut gekannten Verbindungen einzig dastehende Ausnahme im Verhältnifs des bis jetzt beobachteten spec. Gewichtes des Gases zur wahrscheinlichen Moleculargröfse, forderten sehr zu ein-

gehenden Versuchen über dieselbe auf. Ich habe auf Veranlassung von Herrn Professor Carius solche ausgeführt und theile im Folgenden die bisherigen Resultate derselben mit.

Als Methoden der Darstellung der chlorigen Säure sind bekannt: 1) die Reduction der Chlorsäure in einem Gemisch von chlorsaurem Kalium, Salpetersäure und einem organischen Körper oder arseniger Säure (Millon, Schiel), und 2) dieselbe Reduction in einem Gemisch von chlorsaurem Kalium, wenig verdünnter Schwefelsäure und *Benzolschwefelsäure* (Carius) *). Im ersten Falle ist die Reaction, wie man schon weifs, gegründet auf die vorherige Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure, welche dann ihrerseits die Chlorsäure reducirt. Daraus ergiebt sich bei näherer Betrachtung von selbst, dafs auch bei Anwendung von arseniger Säure, wo die Bildung von Kohlensäure ausgeschlossen ist, nicht leicht reine chlorige Säure entstehen kann, da die Reduction der Salpetersäure bekanntlich nie allein zu salpetriger Säure stattfindet. Bildet sich aber z. B. Stickoxydgas, so wird dann wahrscheinlich mit der chlorigen Säure zugleich Chlorgas entstehen müssen.

Um diesen nachtheiligen Einfluſs der Salpetersäure zu umgehen, habe ich diese bekannte Methode dahin abgeändert, dafs das Gemisch von chlorsaurem Kalium und arseniger Säure mit *Schwefelsäure*, übrigens wie bei dem Millon'schen Versuch, behandelt wurde. Die Versuche zeigten, dafs, wenn die angewandte Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, die Reaction sehr leicht und gefahrlos, aber überaus stürmisch vor sich geht; letzterer Uebelstand ist sogar noch vorhanden, wenn eine ziemlich starke Verdünnung angewandt und so der Eintritt der Reaction sehr verlangsamt wird.

*) Diese Annalen CXLII, 129.

In neuerer Zeit ist bekanntlich von Carius die chlorige Säure durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium auf Benzolschwefelsäure dargestellt. Derselbe hatte schon nachgewiesen, dafs das erhaltene Gas von Wasser zu einer Lösung von reiner chloriger Säure absorbirt wurde, fast immer aber etwas Kohlensäure beigemischt enthielt. Ich habe versucht, diese Methode der Darstellung direct zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Gases zu verwenden, habe mich aber von ihrer Unzulänglichkeit überzeugen müssen, da variable und verhältnifsmäfsig grofse Mengen Kohlensäure entstehen. Dennoch ist aber diese Methode der Darstellung der chlorigen Säure die einzig brauchbare, wenn es sich zum Zwecke der Darstellung der wässerigen Lösung oder der unten beschriebenen tropfbarflüssigen Säure um chlorfreies Chlorigsäuregas handelt. Die Ausführung ist folgende: Man löst in gelinder Wärme 10 Theile *reines* Benzol in 100 Theilen Schwefelsäurehydrat, verdünnt mit 100 Theilen Wasser und bringt hierzu nach dem Erkalten 12 Theile zerriebenes *reines* chlorsaures Kalium. Die Entwickelung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, man erwärmt aber am Besten sofort bis gegen 50° C. im Wasserbade. Der Apparat besteht aus einem Kolben mit langem, nicht zu weitem Halse, auf dem das Gasleitungsrohr eingeschliffen ist, um die Berührung des Gases mit Kork zu vermeiden. Das Gasleitungsrohr ist mit kleinen Kugeln zum Waschen des Gases mit Wasser versehen; Fig. 1 auf Tafel I giebt die Zeichnung.

Zur Darstellung von reinem Chlorigsäuregas boten sich zunächst zwei Wege dar: 1) durch Erwärmen einer gesättigten wässerigen Lösung, und 2) durch Zersetzung eines chlorigsauren Salzes mit Schwefelsäure. Ich habe zunächst nur den ersten Weg versucht, welcher wegen der leichten

Löslichkeit der chlorigen Säure in Wasser vielversprechend war. Um zu sehen, ob das auf diesem Wege erhaltene Chlorigsäuregas völlig rein war, habe ich zwei Versuche angestellt. Es wurde 1) die direct bei niedriger Temperatur und Ausschluſs des Lichtes erhaltene wässerige Lösung der Art quantitativ untersucht, daſs in zwei gleichen Volumen derselben, in einem die chlorige Säure, wie unten beschrieben, durch Titriren mit Jodflüssigkeit bestimmt, im anderen der Chlorgehalt nach Reduction mit schwefliger Säure als Chlorsilber gewogen wurde. Die Resultate solcher Versuche werde ich unten bei anderer Gelegenheit noch besprechen, und führe hier noch an, daſs wenn die wässerige Lösung wie genannt frisch dargestellt war, der Chlorgehalt mit dem Resultate der Titrirung ziemlich gut auf die Zusammensetzung der chlorigen Säure übereinstimmte; auch gab eine solche Lösung mit salpetersaurem Silber direct keine Fällung, höchstens schwache Trübung von Chlorsilber. Es wurde 2) eine gröſsere Menge einer eben solchen frisch bereiteten Lösung bei etwa 50° C. von dem gröſsten Theil des Gases befreit, der Rückstand auf Chlorwasserstoff und Chlorsäure geprüft. Der Versuch zeigte, daſs reichlich Chlorwasserstoff gebildet war, und durch Neutralisation der Flüssigkeit mit Barytwasser wurde eben so eine sehr reichliche Quantität von durch Umkrystallisiren leicht zu reinigendem chlorsaurem Baryum erhalten.

Dieses Salz, bei 120° getrocknet, gab aus 0,5221 Grm. Substanz 0,3976 schwefelsaures Baryum, entsprechend 44,111 pC. Baryum; die Formel verlangt 45,066 pC.

Hiernach kann also durch Erwärmen der wässerigen Lösung kein reines chlorfreies Chlorigsäuregas erhalten werden, da ein Theil der chlorigen Säure sich mit Wasser zersetzt nach der Gleichung:

$$(ClHO_2)_2 = ClH + (ClHO_3)_2$$

und dann natürlich weiter der Chlorwasserstoff auf chlorige

Säure unter Bildung von Chlorgas einwirken kann. Ich füge noch hinzu, dafs diese hier *zuerst* beobachtete Zersetzung der chlorigen Säure mit Wasser besonders leicht im Lichte eintritt.

Auch der zweite oben genannte Weg der Darstellung von Chlorigsäuregas kann aber schon aus demselben Grunde nicht sicher reines Gas liefern, da das chlorigsaure Salz jedenfalls auch unter Wasser mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dann gelinde erwärmt werden mufs. Diesem Wege stehen aber noch andere Schwierigkeiten entgegen; so vor Allem der Umstand, dafs die chlorigsauren Salze sich nur schwer in erheblicher Menge rein, frei von Chlormetall, chlorsaurem und kohlensaurem Salz darstellen lassen. Ich habe daher diesen zweiten Weg gar nicht weiter geprüft, was für meinen Zweck auch dadurch überflüssig wurde, dafs es mir gelungen ist, die chlorige Säure in so nahezu reinem Zustande als tropfbare Flüssigkeit darzustellen, dafs sich dieselbe vortrefflich zur Darstellung von *reinem* Gase eignet.

Die *tropfbar-flüssige* chlorige Säure war bisher nicht bekannt, indem nämlich Millon bei seiner ersten *) Untersuchung über die chlorige Säure zu finden glaubte, dafs sie in der Kälte zur tropfbaren rothen Flüssigkeit condensirt werde, während er in seiner vortrefflichen und ausführlichen Arbeit später **) fand, dafs diese tropfbare Flüssigkeit Unterchlorsäure (Chlorsäure-Chlorigsäure $= Cl_2O_5$) sei. Der Grund, weshalb Millon die chlorige Säure nicht condensirt erhalten hat, scheint meinen Erfahrungen nach in der Beimengung von Chlorgas und Sauerstoff in dem von

*) Compt. rend. XV, 584. Dieser ersten später widerrufenen Angabe mag die einiger Lehrbücher, dafs das Gas condensirbar sei, entnommen sein.

**) Ann. chim. phys. VII, 323.

ihm verwandten Gase, zum Theil aber auch in der unten besprochenen leichten Veränderlichkeit derselben zu liegen. Die Condensation des Gases gelingt leicht bei einer Temperatur von mindestens — 18° C., wenn das Gas nur unbedeutende Mengen von Kohlensäure beigemischt enthält. Man stellt daher das Gas nach der Methode von Carius aus Chlorsäure und Benzolschwefelsäure dar, wobei ich mich des oben beschriebenen Entwickelungsapparates bediente, und leitet das gewaschene *) Gas in eine lange, unten verschlossene enge Glasröhre, welche in einem *grofsen* mit gut zerkleinertem Eis und Kochsalz gefülltem Gefäfse eingesenkt ist (Fig. 1, b auf Tafel I). Die Condensation beginnt bald, und eine Operation mit 54 Grm. chlorsaurem Kalium lieferte 5 bis 7 CC. Flüssigkeit. Bei der Condensation habe ich das Gas nicht getrocknet, um den Apparat nicht zu sehr zu complíciren und die Säure vor Zersetzung zu schützen; die gewonnene Flüssigkeit wurde daher sofort nach ihrer Darstellung durch Eingiefsen in ein trockenes *abgekühltes* Cylinderchen von krystallinischer Substanz (dem Hydrat) getrennt, wodurch sie aber allerdings nicht *völlig* wasserfrei erhalten worden sein wird.

Die gewonnene Flüssigkeit besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist intensiv rothbraun gefärbt, sehr dünnflüssig; ihr Dampf besitzt schon unter 0° eine beträchtliche Tension, ein Tropfen der Flüssigkeit verdampft auf einem Uhrschälchen selbst unter 0° in wenigen Secunden und zwar bei frisch condensirter Säure, deren Gas gewaschen war, völlig ohne Rückstand. Der Siedepunkt der flüssigen Säure liefs sich nicht mit Sicherheit bestimmen, indem er beim Aufbewahren sich bald ändert; die ganz frisch condensirte Flüssigkeit siedet schon wenig

*) Das Waschwasser hält Spuren von Chlorsäure und einer aus dem Benzol stammenden Substanz (Tetrachlorchinon?) zurück.

über 0°. Der Siedepunkt steigt aber, so dafs die letzten Antheile bei bis gegen + 8° C. sieden. Den höchsten von mir beobachteten Siedepunkt zeigte eine sechs Tage lang vor Licht geschützt aufbewahrte Säure, nämlich + 8 bis 9° C. bei 0,7450 M. Druck; ein Tropfen dieser letzteren liefs beim Verdunsten auf dem Uhrglase eine Spur Rückstand, der sich in Wasser zur stark sauren Flüssigkeit löste (Chlorsäure). Das Gas der condensirten Säure ist von derselben *grün*gelben Farbe, wie das ursprüngliche.

Diese Eigenschaften zeigen, dafs die von mir gewonnene flüssige chlorige Säure nicht völlig rein ist; sie enthält auch ganz frisch dargestellt etwas Chlorsäure, also wohl die sogenannte Unterchlorsäure, Cl_2O_4, eingemengt, deren Menge Anfangs offenbar nur sehr gering ist, aber beim Aufbewahren allmälig durch Zersetzung der chlorigen Säure vergröfsert wird. Millon fand den Siedepunkt der von ihm condensirten Unterchlorsäure zu + 20° C., während der an einem durch Aufbewahren schon veränderten Präparat von mir beobachtete *höchste* Siedepunkt + 8 bis 9° C. betrug, so dafs also selbst hier die Flüssigkeit wohl der Hauptmasse nach noch chlorige Säure war. Eine weitere Reinigung der condensirten Säure durch eine Art von fractionirter Destillation vorzunehmen versprach keinen Erfolg, und ist auch durch die Gefahr heftiger Explosionen erschwert.

Mit tropfbarer chloriger Säure kann man bei Temperaturen unter 0° ziemlich dreist experimentiren; bei wenig erhöhter Temperatur kann sie aber schon durch sehr unbedeutende mechanische Einflüsse zur explosionsartigen Zersetzung gebracht werden; eine solche Explosion beobachtete ich z. B., als *ein* Tropfen der Säure bei + 8 bis 10° C. etwa acht Zoll hoch in ein Becherglas fiel, wobei unter *heftigem Knall das Gefäfs völlig zerschmettert wurde.*

Den bekannten chemischen Eigenschaften der chlorigen Säure habe ich hier vor Allem eine Reaction hinzuzufügen, die es mir allein möglich gemacht hat, die unten mitgetheilten Bestimmungen auszuführen, nämlich das Verhalten gegen Jodkalium und Jodwasserstoff. Versetzt man eine concentrirte Lösung von chloriger Säure in Wasser mit überschüssigem Jodkalium, so scheidet sich momentan unter beträchtlicher Erwärmung reichlich Jod aus; eben so wird Chlorigsäuregas sehr heftig durch Jodkaliumlösung unter Jodabscheidung absorbirt; setzt man dann der Lösung Salzsäure hinzu, so findet noch etwas dunklere Färbung statt, und durch die entstandene freie Jodwasserstoffsäure wird selbst in sehr verdünnter Lösung in der Kälte die reine, von Chlorsäure *freie* chlorige Säure ohne Nebenproducte sofort zerlegt nach der Gleichung:

$$Cl_2O_3 + (JH)_3 = (ClH)_2 + (OH_2)_3 + J_3.$$

Damit dieselbe ohne Nebenproducte stattfinde, ist es aber nöthig, jede Erwärmung beim Zusammentreffen der chlorigen Säure mit dem Jodkalium zu vermeiden. Die Nachweisung dieser Reaction habe ich in folgender Weise auszuführen gesucht:

1) Es wurden zunächst von frisch bereiteter verdünnter Lösung von chloriger Säure rasch hintereinander bekannte Volumina der Titrirung unterworfen, und zwar, indem zu der in einem graduirten Cylinder abgemessenen Lösung überschüssige Jodkaliumlösung zugefügt, die braune Flüssigkeit dann im Becherglase mit Chlorwasserstoff versetzt, mit schwefliger Säure und Jodlösung nach der bekannten Methode von Bunsen *) titrirt wurde.

Als Belege führe ich folgende Resultate an:

Zwei *gleich* grofse Volumina der Lösung von chloriger Säure ergaben:

*) Die Zeichen n, t, t' und a haben die von Bunsen eingeführte Bedeutung.

a) $\alpha = 0{,}00516$, $n = 6$, $t = 60{,}8$, $t' = 3{,}2$
b) $\alpha = 0{,}00516$, $n = 7$, $t = 56{,}8$, $t' = 36{,}1$.

Da die chlorige Säure sich mit Jodwasserstoff nach der Reaction:

$$Cl_2O_3 + (JH)_8 = J_8 + (ClH)_2 + (OH_2)_3$$

umsetzt, so findet sich aus den genannten Resultaten die Menge der chlorigen Säure nach der Gleichung:

$$\alpha = \frac{\alpha\,(n\,t - t')\;Cl_2O_3}{J_8}.$$

Man erhält:

in a) $x = 0{,}04303$
in b) $x = 0{,}04302$.

Diese Versuche und ähnlich eine gröfsere Zahl anderer ergeben also sehr nahe Uebereinstimmung, und man darf daraus wohl den Schlufs machen, dafs die Umsetzung der chlorigen Säure mit Jodwasserstoff wirklich *scharf* der gegebenen Gleichung folgt. Eine erhebliche Fehlerquelle liegt bei solchen Versuchen in der Leichtigkeit eines Verlustes an chloriger Säure als Gas beim Abmessen der Lösung. Um die Höhe dieses Fehlers anzudeuten, führe ich folgende Versuche noch an, die ebenfalls mit frisch bereiteter wässeriger Lösung unter Abmessen derselben im offenen graduirten Cylinder, und zwar in der Reihenfolge a, b, c, aber in Zwischenräumen von etwa zwanzig Minuten hintereinander angestellt wurden; sie gaben:

a) 0,0792; b) 0,0724, c) 0,0696 Cl_2O_3.

Da die Möglichkeit einer Beimengung von sogenannter Unterchlorsäure = Cl_2O_4 in der nach der hier benutzten Methode dargestellten chlorigen Säure nicht mit Sicherheit verneint werden konnte, und Versuche directer Nachweisung derselben in der zu prüfenden Lösung nicht sicher zum Ziele führen konnten, da chlorige Säure in wässeriger Lösung so leicht zur Bildung von Chlorsäure, Chlorwasserstoff und Chlorjod Veranlassung giebt, so stellte ich mehrere Versuchs-

reihen der Bestimmung des Chlors als Chlorsilber neben wie oben ausgeführten Titrirungen an. Die Lösungen der chlorigen Säure wurden dabei dargestellt entweder direct, oder durch Auflösen der tropfbaren Säure in viel Wasser. Die Reduction der chlorigen Säure wurde durch schweflige oder auch salpetrige Säure (salpetrigsaures Natrium) ausgeführt.

Als characteristische Beispiele der im Allgemeinen sehr gleichmäfsigen Resultate dieser Versuche führe ich folgende an.

1) In zwei gleichen Volumen einer Chlorigsäurelösung wurden gefunden :

a) durch Titrirung 0,5018 Grm. Cl_2O_3;

b) durch Wägung 1,1510 Grm. Chlorsilber und 0,0088 Silber, entsprechend 0,4800 chloriger Säure.

2) Eine andere Lösung gab :

a) 183,2 CC. derselben durch Titrirung 0,0558 Grm. Cl_2O_3 = 0,0304 pC.

b) 236,2 CC. derselben bei der Chlorbestimmung 0,1540 Grm. Chlorsilber und 0,0060 Silber, entsprechend 0,0284 pC. Cl_2O_3.

c) 257,5 CC. derselben eben so 0,1659 Grm. Chlorsilber und 0,0063 Silber, entsprechend 0,0281 pC. Cl_2O_3.

Ich bin leider nicht im Stande, diese Differenzen in den Resultaten der Titrirungen und der Chlorbestimmungen sicher zu erklären; da letztere bei demselben Versuche untereinander ziemlich gut übereinstimmen, so scheint in der Gewichtsbestimmung selbst ein grofser Fehler nicht zu liegen, ein solcher liegt aber wahrscheinlich in der Reduction der chlorigen Säure durch schweflige Säure, was daraus folgt, dafs, wenn salpetrige Säure angewandt wurde, ein mit der Titrirung besser stimmendes Resultat erfolgte, als bei Anwendung schwefliger Säure, welche nicht so energisch reducirend wirkt. — Denkt man sich das Resultat der Chlorbestimmungen als ganz fehlerfrei, so kann dasselbe als Beweis gedeutet werden, dafs die chlorige Säure Unterchlorsäure

beigemengt enthält, welche sich mit Jodwasserstoff nach der Gleichung :

$$Cl_2O_4 + (JH)_{10} = J_{10} + (ClH)_8 + (OH_2)_4$$

zerlegt, eine gröfsere Menge Jod abscheiden und so ein höheres Resultat der Titrirung ergeben müfste.

Dafs eine solche Beimengung von Unterchlorsäure Cl_2O_4 oder in der wässerigen Lösung vielleicht von Chlorsäure zum Theil wirklich die Ursache der besprochenen Differenzen ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, dafs eine frisch bereitete Lösung von chloriger Säure in allen Fällen weit geringere Differenzen in der Titrirung und Chlorbestimmung liefert, welche Differenzen beim Aufbewahren derselben Lösung allmälig steigen, indem dabei also die oben schon nachgewiesene Zersetzung der chlorigen Säure beim Erwärmen ihrer Lösung hier auch schon allmälig in der Kälte und im Dunkeln erfolgt, und das entstandene Chlorgas zum Theil entweicht. Von dem Stattfinden dieser Reaction kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man einen Tropfen der condensirten chlorigen Säure mit wenig Wasser bei 0 bis + 8° in schlecht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt; ist die flüssige chlorige Säure verschwunden, so enthält dann das Gefäfs so reichlich Chlorgas, dafs man dasselbe schon am Geruch und der Farbe von der vorher vorhandenen chlorigen Säure unterscheiden kann.

Die Einmengung von Unterchlorsäure zu dem nach der Methode von Carius entwickelten Chlorigsäuregase, d. h. die Differenzen der Titrirung und Chlorbestimmung sind ferner weit kleiner, wenn man die Entwickelung des Gases bei sehr niederer Temperatur, 30 bis 40°, stattfinden läfst. Eine von solchem Gase bereitete Lösung ergab in gleichen Volumen, untersucht :

1) Durch Titrirung 0,1045 Grm. Cl_2O_3,
2) durch Wägung 0,2437 Grm. Chlorsilber und 0,0028 Silber, entsprechend 0,1025 Cl_2O_3.

Eine allen Anforderungen entsprechende Uebereinstimmung der Titrirung und Chlorbestimmung erhielt ich, indem eine Lösung von chloriger Säure durch Einleiten des aus *frisch condensirter tropfbarer chloriger Säure bei 0 bis + 8° C. entwickelten Gases* in Wasser bereitet und *sofort* untersucht wurde; die Resultate waren bei Verwendung gleicher Volumina der sehr verdünnten Lösung :

1) durch Titrirung :
   a) 0,0526 Grm. Cl_2O_3 ($a = 0{,}00524$, $n = 2$, $t = 58{,}4$, $t' = 31{,}1$);
   b) 0,0519 Grm. Cl_2O_3 ($a = 0{,}00524$, $n = 2$, $t = 58{,}4$, $t' = 32{,}2$);
2) durch Wägung, wobei die Reduction mit salpetrigsaurem Natrium ausgeführt wurde :
   a) 0,1200 Grm. ClAg und 0,0015 Ag, entsprechend 0,0505 Cl_2O_3;
   b) 0,1222 Grm. ClAg und 0,0020 Ag, entsprechend 0,0517 Cl_2O_3.

Diese Versuche der vergleichenden Bestimmungen nach zwei Methoden habe ich so ausführlich beschreiben müssen, um 1) die Möglichkeit der Titrirung der chlorigen Säure unter Anwendung der vortrefflichen Methode von Bunsen*) zu beweisen, 2) um die *Zerlegung der chlorigen Säure mit Wasser* zu Chlorsäure und Chlorwasserstoff weiter zu bestätigen, und 3) um die von mir für den Zweck der Bestimmung des spec. Gew. des Chlorigsäure-Gases benutzte Darstellungsmethode des letzteren völlig sicher zu stellen. In letzterer Beziehung hat sich also ergeben, dafs allein das von frisch condensirter chloriger Säure entwickelte Gas als rein angesehen werden darf.

*) Derselbe hat schon in seiner Beschreibung dieser Methode die Möglichkeit dieser Titrirung vorausgesetzt, aber nicht durch Versuche belegt.

Specifisches Gewicht des Chlorigsäure-Gases.

Im Vorhergehenden ist schon besprochen worden, wie auf den bisher bekannten Wegen kein reines Chlorigsäure-Gas erhalten werden kann, und sich daraus dann auch wohl die bekannten Angaben über das specifische Gewicht desselben von Millon und Schiel erklären, wonach dasselbe einer Condensation auf 3 Vol. Gas für Cl_2O_3, nämlich 2,745 Grm. berechnet *), entsprechen würde. Ich habe indessen eine Anzahl Bestimmungen mit direct entwickeltem Gase ausgeführt, zu dem Hauptzweck der Prüfung desselben auf den Grad seiner Verunreinigung. Dabei benutzte ich den unten für die eigentlichen Bestimmungen beschriebenen Apparat, der auf das Entwickelungskölbchen aufgeschliffen, durch Hindurchströmen bei constanter Temperatur und Druck mit Gas gefüllt und dieses dann wie unten in Jodkaliumlösung absorbirt und das abgeschiedene Jod titrirt wurde. — Bei den Versuchen dieser Art mit nach Millon unter Anwendung von arseniger Säure entwickelter chloriger Säure wurde das Gas leicht und vollständig absorbirt, enthielt also höchstens Spuren von Sauerstoffgas; ein solcher ergab z. B.:

Reducirtes Gasvolum = 31,173 CC., $\alpha(nt - t') = 0{,}55117$, entsprechend 0,06455 Chlorigsäuregas, oder, wenn allein auf Chlorgas berechnet, 0,1541 Chlorgas.

Da die chlorige Säure, wenn sie dem Volumgesetze entspricht, ein dem ihrigen gleiches Volum Chlorgas enthält und ausser ihr nur noch Chlorgas vorhanden war, so erhält man die dem vorhandenen freien und gebundenen Chlor entsprechende Menge von $\alpha(nt - t')$ nach der Gleichung:

$$x = \frac{127 \times \frac{31{,}173 \times 2{,}4531}{773}}{35{,}5} = 0{,}3539.$$

*) Millon, Annales de chimie et de physique VII, 324; Schiel, diese Annalen CXVI, 115.

Dem in dem Gase gebundenen Sauerstoff entsprächen daher an $\alpha(nt - t')$

$$0{,}55117 - 0{,}3539 = 0{,}19727,$$

oder der vorhanden zu denkenden chlorigen Säure 0,26303 und ebenso dem Chlorgase 0,28814 an $\alpha(nt - t')$, woraus man einen Schluſs auf die aufserordentlich bedeutende Verunreinigung des Gases durch Chlorgas machen kann.

Die ähnlichen Versuche mit nach der Methode von Carius entwickeltem Chlorigsäuregase scheiterten völlig an der Unmöglichkeit, das Volum der eingemengten Kohlensäure mit einiger Genauigkeit festzustellen.

Für Bestimmung des specifischen Gewichts des Chlorigsäuregases konnte nach dem oben Mitgetheilten das Gas allein auf dem dort besprochenen Wege durch Verdampfen aus der tropfbaren Säure bei niedriger Temperatur dargestellt werden. Als gefahrlos und genau habe ich folgende Methode festgestellt: Zum Auffangen des Gases dient ein aus einem etwa 30 CC. fassenden weiteren Theile bestehendes Rohr, an dessen beide Enden etwa 2 bis 3 MM. weite, mit sorgfältig eingeriebenen Glashähnen versehene Röhren angelöthet wurden, deren eine in die Oeffnung eines zur Aufnahme der tropfbaren Säure bestimmten Cylinderchens eingeschliffen ist. Das Rohr war ferner zur Herstellung constanter Temperatur mit einem weiten Glasrohr umgeben, durch welches Wasser strömte. Die frisch dargestellte condensirte chlorige Säure wird in grofsem Ueberschufs in das kleine Cylinderchen a Fig. 2 gebracht, das Rohr b aufgesetzt, und an das obere Ende desselben noch ein Gasleitungsrohr eingefügt, dessen Oeffnung die Oberfläche von etwas Wasser eben berührt, damit man den Gang der Entwickelung beobachten kann; der ganze Apparat wird sorgfältig vor Licht geschützt. Man entfernt nun von a die Kältemischung und läfst die Temperatur etwa auf $+ 5^0$ steigen, wo eine hinreichend rasche

Entwickelung von Chlorigsäuregas stattfindet; hat dasselbe dann die Luft vollständig verdrängt, und ist die Temperatur des Bades lange genug constant gewesen, so wird erst der untere Hahn geschlossen, das Gasleitungsrohr aus dem vorgelegten Wasser gehoben, damit der Druck sicher der des Barometers wird, und darauf auch der obere Hahn geschlossen, worauf Temperatur und Barometerstand notirt werden. Da das Gas nicht sicher trocken angewandt werden konnte, so wurde in das Rohr vor dem Versuch ein schwacher Anflug von Wasser gebracht, dessen Menge so klein sein mufs, weil die chlorige Säure reichlich in Wasser löslich ist. — Nach Beendigung dieses Versuches wurden die offenen Enden des Rohres sorgfältig mit Wasser ausgespült, das eine derselben mit Jodkaliumlösung gefüllt in solcher eingesetzt, und durch Oeffnen des Hahnes die Absorption des Chlorigsäuregases durch die Jodkaliumlösung bewirkt; dieselbe erfolgte in den beiden hier mitgetheilten Versuchen vollständig, zum Beweise, dafs dem Gase keine Luft beigemengt war. Die dabei resultirende Lösung von freiem Jod in Jodkalium wurde nun in einem *grofsen* Becherglase der Titrirung in der oben besprochenen Weise unterworfen; folgende sind die erhaltenen Resultate.

Das Rohr b fafste bei $+ 6{,}5^0$ C. 447,25 Grm. Quecksilber, entsprechend einem Inhalte desselben von 32,902 CC. bei $+ 6{,}5^0$.

	Vol. bei t'	°C.	Druck corrigirt	Vol. bei 0° und 0,76 MM.
Versuch 1.	32,904	13,0	0,7338	30,327
Versuch 2.	32,901	9,0	0,7354	30,821.

	α	nt — t'	Gewicht der Cl_2O_3	Gefundenes spec. Gew.
Versuch 1.	0,00531	253,7	0,15779	4,022
Versuch 2.	0,00531	260,9	0,16227	4,070.

Bei den mitgetheilten Bestimmungen und Rechnungen ist eine Voraussetzung gemacht, deren Richtigkeit nicht sicher erwiesen werden konnte: dafs nämlich das Gas der chlorigen Säure bei den Beobachtungstemperaturen 9° und 13° schon völlig den Gesetzen der Ausdehnung durch Wärme und dem Mariotte'schen gehorche. Der einzige Weg, darüber zu entscheiden, wäre die Wiederholung dieser Versuche bei steigenden Temperaturen, welche ich auch wiederholt ausgeführt habe. Da indessen die chlorige Säure sich nicht wasserfrei verwenden liefs und, wie oben ausführlich nachgewiesen, die chlorige Säure mit Wasser schon bei wenig erhöhten Temperaturen leicht zerfällt und dabei jedenfalls ein Gemenge von Chlorgas und Chlorigsäuregas resultiren mufs, so liefs sich schon erwarten, dafs auf solchem Wege keine Auskunft erhalten werden würde.

Diese Versuche wurden wie die oben beschriebenen angestellt; das in dem Mafsrohre b enthaltene Gas wurde von der Jodkaliumlösung vollständig absorbirt, so dafs die Verunreinigung des Gases wohl nur aus Chlorgas und vielleicht Unterchlorsäuregas = Cl_2O_4 bestanden haben kann.

Als Beispiel führe ich hier nur einen bei + 16° C. angestellten Versuch an, da die anderen ganz ähnliche Resultate ergaben:

Vol. bei 0° und 0,76 MM.	α	$nt - t'$	Gew. der Cl_2O_3 danach	Spec. Gew.
29,360 CC.	0,00509	202,4	0,12066	3,1768

Von dem höchsten Einflufs auf das Resultat dieser Bestimmungen ist natürlich auch endlich, dafs die benutzte flüssige chlorige Säure frisch dargestellt sei. War diefs nicht der Fall, so fällt die Berechnung des specifischen Gewichtes unter der Voraussetzung, dafs das Gas nur chlorige Säure sei, noch erheblich geringer aus; so erhielt ich bei einem, mit mehrere Tage und nicht völlig vor Licht geschützt auf-

bewahrter chloriger Säure bei + 20° angestelltem Versuche die Zahl 2,775. — Ich glaube daher, dafs gerade diese Resultate, indem dabei die Verunreinigung des Gases durch Chlorgas sicher vorausgesetzt werden mufs, für die Richtigkeit der obigen Bestimmungen des specifischen Gewichtes des reinen Chlorigsäuregases sprechen.

Die auf chemischem Wege wahrscheinliche Moleculargröfse des Chlorigsäure-Anhydrides ist bekanntlich Cl_2O_3 = 119. Wenn das Gas derselben dem Volumgesetze entsprechend diese Gewichtsmenge auf 2 Volumen condensirt enthielte, so berechnet sich dann das spec. Gewicht desselben zu

Spec. Gewicht, Luft = 1

berechnet	beobachtet
4,123	4,046 (Mittel).

Millon hatte auf dem Wege der Analyse des Gases das spec. Gewicht desselben zu 2,646 daraus abgeleitet, dafs die durch Erhitzen des Gases mit metallischem Kupfer gefundene Menge Chlorgas im Mittel aus drei Versuchen 60,15 pC. betrug. Auch Schiel*) hat das spec. Gewicht des Gases ähnlich zu 2,603 und 2,723 gefunden. Die Angaben von Millon und Schiel über Darstellung des Gases, Methode der Abmessung und Bestimmung desselben sind leider viel zu unvollständig, um einen Schlufs auf die Ursache der Abweichung ihrer Resultate von den mitgetheilten zu gestatten; ich glaube indessen meinen Resultaten zufolge sicher annehmen zu dürfen, dafs sie entweder schon ein Gemenge von Chlorigsäuregas und Chlorgas anwandten, oder der Fehler durch die Bestimmungsmethoden bedingt wurde. In jedem Falle ist die Annahme von Millon, das Chlorigsäuregas enthalte in 3 Volumen 2 Volume Chlor und 3 Volume Sauer-

*) Diese Annalen CXVI, 115.

stoff, wonach sich das spec. Gewicht zu 2,745 berechnet, *bestimmt widerlegt*, und diese scheinbare Ausnahme von dem Volumgesetz weggenommen.

Das *spec. Gewicht der tropfbaren, chlorigen Säure* läfst sich nach dem Mitgetheilten nur sehr annähernd bestimmen, weil die condensirte Säure nie völlig frei von Chlorsäure oder vielmehr der sogenannten Unterchlorsäure Cl_2O_6 *) erhalten wurde. Ich will indessen nicht versäumen, die Resultate einiger mit ganz *frisch* condensirter Säure angestellter Versuche hier mitzutheilen. Die Ausführung geschah, indem in ein genau calibrirtes pipettenähnliches Rohr mit capillarer Oeffnung durch einen Aspirator die flüssige Säure aufgesogen, ihr Volum durch Ablesen an der Theilung des Rohres genau bestimmt, darauf das Rohr sammt Inhalt in einen grofsen, mit Wasser gefüllten Cylinder gesenkt, und nach gleichförmiger Mischung die erhaltene verdünnte Lösung von chloriger Säure wie oben titrirt wurde. Ein solcher Versuch ergab:

Angewandte chlorige Säure = 0,3902 CC. bei 0° C.
Volum der ganzen Lösung = 2000 CC.; je 200 CC. derselben gaben durch Titrirung:

1) $a(nt - t') = 0{,}44391$ Grm. und 2) $= 0{,}44232$ Grm., entsprechend 1) 0,05199 und 2) 0,05180 Cl_2O_3, woraus für die ganze Menge der chlorigen Säure 0,51895 Grm. sich ergeben.

Das spec. Gewicht der tropfbaren chlorigen Säure bei 0° bezogen auf Wasser bei 4,0° ist daher 1,3298. Ein zweiter Versuch mit *neu* dargestellter condensirter Säure ergab eben so das spec. Gewicht 1,387.

Schon bei Condensation der chlorigen Säure war mir aufgefallen, dafs sich unter der flüssigen, nicht absolut was-

*) Diese Substanz ist nach bisher bekannten und meinen jetzigen Versuchen wohl sicher als das Doppelanhydrid $O\begin{cases}ClO\\ClO_2\end{cases}$ aufzufassen.

serfreien Säure zuweilen kleine Krystalle abgeschieden hatten. Es lag nahe, dafs diese möglicherweise ein Hydrat der chlorigen Säure sein konnten. Damals mit anderweitigen Arbeiten über die chlorige Säure beschäftigt, unterliefs ich die weitere Untersuchung dieses etwaigen Hydrates. Erst neuerdings kam ich darauf zurück, kann aber nur zwei Versuche über diesen Körper vorlegen, weil eine heftige Explosion von flüssiger chloriger Säure und eine daraus resultirende Verletzung mir die Fortsetzung dieser Versuche unmöglich machte.

Behufs der Darstellung eines Hydrats der chlorigen Säure leitete ich aus flüssiger Säure bei 0 bis $+4^0$ C. entwickeltes Chlorigsäuregas in ein Cylinderchen, das etwa 5 Grm. Wasser von 0^0 enthielt. Beim Eintreten des Gases in das Wasser schied sich die chlorige Säure in Form von harzartigen Tropfen oder Körnern ab, die aber nach Unterbrechung der Gasentwickelung mit dem Wasser geschüttelt sich vertheilten und statt dessen eine gelbgefärbte Krystallmasse, aus scheinbar wohl characterisirten Krystallen bestehend, absetzten. Die abfiltrirte und durch wiederholtes Pressen zwischen Papier getrocknete Krystallmasse zeigte ein blätteriges Gefüge und etwas seideartigen Glanz. Analysirt habe ich dieses Hydrat in der Weise, dafs ich eine beliebige Menge desselben in ein mit etwas Wasser versehenes und gewogenes Stöpselgläschen eintrug, wieder wog, und so das absolute Gewicht feststellte. Durch Zerlegen der so erzielten Chlorigsäurehydratlösung mit Jodkalium und Titriren nach der oben schon erwähnten Bunsen'schen Methode mufste sich das Gewicht an wasserfreier chloriger Säure und aus der Differenz desselben mit dem des Chlorigsäurehydrats das Gewicht des im Hydrat enthaltenen Wassers ergeben. Es stellte sich der Wassergehalt in beiden Versuchen sehr verschieden heraus; folgende Resultate wurden erhalten :

	Gew. des Chlorigsäure-hydrates	$a(nt-t')$	Gew. d. Cl_2O_3	Gew. des H_2O		
Vers. 1.	0,0673	0,28713	0,0336	0,0337,	entspr.	49,926 pC. Cl_2O_3 50,074 pC. H_2O.
Vers. 2.	0,1514	0,42101	0,0493	0,1021	„	32,570 pC. Cl_2O_3 67,430 pC. H_2O.

	$Cl_2O_3 = 119$		$H_2O = 18$
Versuch 1.	1 Mol.	:	6,63 Mol.
Versuch 2.	1 Mol.	:	13,68 Mol.

Es wurde hiernach im letzteren Versuch nahezu genau doppelt so viel Wasser gefunden, als im ersteren. Zu erklären vermag ich diese Differenz nicht; möglicherweise bildet die chlorige Säure mehrere Hydrate, und erhält diese Ansicht durch das einfache Verhältnifs, in welchem die Wassergehalte beider Versuche stehen, einige Wahrscheinlichkeit. Jedenfalls glaube ich das Bestehen eines wohl characterisirten Hydrates festgestellt zu haben, dessen atomistische Zusammensetzung sich natürlich aus den gegebenen Thatsachen noch *nicht* ergiebt. Dasselbe konnte kurze Zeit einer Temperatur von etwa $+ 10^0$ ausgesetzt werden, ohne zu schmelzen; es verflüchtigte sich jedoch, wenn auch langsam, bei weit niedrigerer Temperatur ohne Rückstand.

Schliefslich habe ich eine Reihe von Versuchen über die Löslichkeit des Chlorigsäuregases in Wasser für verschiedene Temperaturen angestellt. Es ist natürlich, dafs die Löslichkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur keinen Werth haben können, da ja hier die Bedingungen für die im Eingang erwähnte Zersetzung der chlorigen Säure gegeben sind. Die Absorptionsversuche geschahen in dem Apparat Fig. 3, und zwar mit nach der Methode von Carius dargestelltem Chlorigsäuregas. War das vorgelegte Wasser vollständig gesättigt und die Temperatur sowie der herrschende Barometerstand bemerkt, so wurde das Gasleitungsrohr rasch herausgehoben, und statt dessen ein unten conisch zuge-

schliffener Glasstab eingeführt, welcher den unteren Theil des Apparats Fig. 4a hermetisch abschliefst. In den oberen Theil b wurde, nachdem derselbe durch Ausspülen mit Wasser von aller Chlorigsäurelösung befreit war, eine hinreichende Menge concentrirter Jodkaliumlösung gebracht, der ganze Apparat zur Abkühlung in Wasser gestellt und nun der Glasstab allmälig herausgezogen. Die Zersetzung der Chlorigsäurelösung ist eine momentane und vollständige, die Ausscheidung von Jod eine reichliche; die Titrirung wurde wie oben ausgeführt. Folgendes sind die Resultate:

Inhalt des Absorptionsgefäfses bei 0° C. = 5,0752 CC.

	Vol. der Lösung	°C.	Druck	α	nt—t'
Versuch 1.	5,0762	8,5	0,7529	0,00516	382,2
„ 2.	5,0770	14,0	0,7563	0,00531	389,7
„ 3.	5,0778	21,0	0,7540	0,00531	421,7
„ 4.	5,0780	23,0	0,7600	0,00516	449,4.

Demnach lösen bei 8,5° C. und 0,7529 MM. Druck 4,8453 Grm. Wasser 0,2309 Cl_2O_3, oder 100 Grm. H_2O 4,7655 Cl_2O_3.

Es lösen bei 14,0° C. und 0,7563 MM. Druck 4,8347 Grm. Wasser 0,2423 Cl_2O_3, oder 100 Grm. H_2O 5,0117 Cl_2O_3.

Es lösen bei 21,0° C. und 0,7540 MM. Druck 4,8156 Grm. Wasser 0,2622 Cl_2O_3, oder 100 Grm. H_2O 5,4447 Cl_2O_3.

Es lösen bei 23,0° C. und 0,7600 MM. Druck 4,8064 Grm. Wasser 0,2716 Cl_2O_3, oder 100 Grm. H_2O 5,6508 Cl_2O_3.

Dem Volum nach werden daher z. B. aufgenommen bei 8,5° C. und 0,7529 MM. Druck von 5,0762 CC. Wasser 43,532 CC., oder von 1 CC. Wasser 8,591 CC. Chlorigsäuregas.

Ich kann endlich nicht umhin, Herrn Professor Carius meinen Dank auszusprechen für das Interesse, welches er für vorstehende Arbeit an den Tag legte, und die zahlreichen Rathschläge, mit welchen er dieselbe fördern half.

Laboratorium zu Marburg.

Leichte Darstellung von chlorsaurem Baryum; von *Demselben.*

Bekanntlich ist es mit Schwierigkeiten verbunden, andere chlorsaure Salze als das des Kaliums direct rein darzustellen; eben so ist aber bisher keine leicht ausführbare Methode zur Darstellung derselben aus letzterem bekannt, da die einzige verwendbare durch Abscheidung des Kaliums als Fluorsiliciumkalium sehr umständlich ist.

Ich habe nun einen sehr leicht ausführbaren Weg gefunden in der Abscheidung des Kaliums als Kaliumalaun. Man verfährt in folgender Weise.

Schwefelsaure Thonerde (das käufliche krystallisirte Salz $= [Al_2(SO_4)_3, (OH_2)_{18}]$), Schwefelsäure und chlorsaures Kalium werden im Verhältnifs von 1 : 1 : 2 Mol. mit so viel Wasser, dafs das Gemenge einen dünnen Brei bildet, etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt; dabei geht folgende Reaction vor sich:

$$[Al_2(SO_4)_3] + 8H_2O_4 + (ClKaO_3)_2 = [Al_2(SO_4)_3 + 8Ka_2O_4] + (ClHO_3)_2.$$

Das Product ist eine Lösung von Chlorsäurehydrat mit Alaun, überschüssiger schwefelsaurer Thonerde und überschüssiger Schwefelsäure, aus der, besonders nach dem Erkalten, reichlich Alaunkrystalle ausgeschieden sind. Man mischt die *völlig erkaltete* Masse mit ihrem mehrfachen Volum Alkohol, filtrirt und wascht die rückständige Krystallmasse mit Alkohol von 50 pC. aus. Die alkoholischen Filtrate werden darauf mit Barythydrat neutralisirt, wodurch chlorsaures Baryum, schwefelsaures Baryum und etwas Thonerdehydrat entstehen. Man verdampft auf dem Wasserbade den gröfsten Theil des Alkohols, filtrirt die wässerige Lösung des chlorsauren Baryums und wascht den rückständigen Niederschlag mit Wasser. Die filtrirten Lösungen enthalten nun *reines*

chlorsaures Baryum, welches durch Verdampfen derselben leicht krystallisirt oder durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure zur Darstellung von Chlorsäure selbst benutzt werden kann. — Bedingung für das leichte Gelingen des Versuchs ist, dafs schwefelsaure Thonerde und Schwefelsäure in kleinem Ueberschusse angewandt werden, da sonst dem Baryumsalz chlorsaures Kalium beigemengt bleibt, und dafs vor Zusatz von Alkohol die Mischung erkaltet ist, damit die Chlorsäure nicht auf denselben einwirken kann, was aufserdem durch die Anwesenheit der gröfseren Menge Wasser verhindert ist.

In dem so erhaltenen, umkrystallisirten und bei 120° C. getrockneten chlorsauren Baryum wurde das Baryum bestimmt; es gaben 0,7620 Grm. chlorsaures Baryum 0,5830 schwefelsaures Baryum, entsprechend 44,987 pC.; die Formel verlangt 45,066 pC. Baryum.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

63) Ueber die Bromsubstitutionsproducte des Dibenzyls;

von *L. Marquardt.*

In ihrer Abhandlung über das Dibenzyl beschreiben Fittig und Stelling auch die bei Einwirkung des Broms entstehenden Producte*), und zwar:

*) Diese Annalen CXXXVII, 266.

Monobromdibenzyl, $C_{14}H_{13}Br$; farbloses dickflüssiges Oel.

Dibromdibenzyl, $C_{14}H_{12}Br_2$; farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende harte Prismen, die bei 114 bis 115° schmelzen.

Tribromdibenzyl, $C_{14}H_{11}Br_3$; kleine perlmutterglänzende Blättchen, die sich bei 170° ohne zu schmelzen unter Schwärzung zersetzen.

Sechsfach-gebromtes Dibenzyl, $C_{14}H_8Br_6$; kleine harte, wohl ausgebildete farblose Prismen.

Diese Verbindungen wurden erhalten durch Einwirkung des Broms auf Dibenzyl, was in Wasser suspendirt war.

Um die Einwirkung des weingeistigen Kali's auf das bromirte Dibenzyl zu studiren, versuchte ich ebenfalls obige Verbindungen darzustellen, erhielt jedoch ganz andere Producte, weil ich das Dibenzyl nicht in Wasser suspendirte, um die Reaction zu mäfsigen, sondern das trockene Brom direct darauf einwirken liefs. Es trat dabei starke Erwärmung, Entwickelung von Bromwasserstoff und Schmelzung der Krystallmasse ein. Durch Auskochen mit grofsen Mengen Weingeist und fractionirte Krystallisation wurden mehrere Bromsubstitutionsproducte gewonnen.

Monobromdibenzyl, $C_{14}H_{13}Br$. — Aus den ersten weingeistigen Auskochungen krystallisirte noch viel unverändertes Dibenzyl, nach dessen Entfernung aus der weiter eingedampften Mutterlauge ein Oel sich abschied. Dieses war Monobromdibenzyl, noch verunreinigt mit Dibenzyl, welches nach längerem Stehen nur theilweise herauskrystallisirte und selbst nach mehreren Monaten nicht vollständig abgeschieden war. Die Brombestimmung lieferte deshalb zu niedrige Zahlen, nämlich nur 24,0 pC. Br statt 30,6 pC. Br, wie die obige Formel verlangt.

Dieses Monobromdibenzyl wurde 8 Stunden mit concentrirtem weingeistigem Kali auf 170° erhitzt, der Inhalt

der Röhren mit Wasser vermischt und das darin Unlösliche als ein Gemenge von Dibenzyl und Toluylen erkannt. Die erste Krystallisation, aus glänzenden weifsen Blättchen bestehend, schmolz bei 113 bis 120° und gab in ätherischer Lösung mit Brom vermischt sogleich einen Niederschlag von Bromtoluylen, während aus der davon abfiltrirten Mutterlauge noch Dibenzyl gewonnen werden konnte. Das Bromtoluylen bestand aus kleinen seideglänzenden Nadeln, war äufserst schwer löslich in heifsem Weingeist und schmolz bei 230 bis 232°.

Die Zersetzung des Monobromdibenzyls erfolgte nach der Gleichung

$$C_{14}H_{13}Br - HBr = C_{14}H_{12}.$$

Dibromdibenzyl oder Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$. — Nach Ausziehung des unveränderten Dibenzyls und der vorigen Verbindung aus dem durch Einwirkung des Broms auf Dibenzyl entstandenem Producte mit Weingeist, wurde der Rückstand in einer grofsen Menge Weingeist gelöst und aus der Lösung durch fractionirte Krystallisation Bromtoluylen und leichter lösliches Tribromdibenzyl gewonnen. — Das Bromtoluylen schmolz bei 228° und lieferte mit Kalk geglüht 46,4 pC. Br.

Nach 15stündigem Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 170° fällte Wasser Tolan, das beim langsamen Verdunsten seiner weingeistigen Lösung in schönen, bei 60° schmelzenden Krystallen anschofs, und in ätherischer Lösung mit Brom den characteristischen, aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehenden, bei 200 bis 205° schmelzenden Niederschlag von Bromtolan gab.

Dieses Dibromdibenzyl war also identisch mit Bromtoluylen und zerlegt sich mit weingeistigem Kali nach der Gleichung

$$C_{14}H_{12}Br_2 - 2HBr = C_{14}H_{10}.$$

Tribromdibenzyl, $C_{14}H_{11}Br_3$. — Diese Verbindung konnte nicht vollkommen frei von Bromtoluylen erhalten werden. Sie bestand aus feinen glänzenden, bei 207 bis 211° schmelzenden Blättchen, die immer, auch nach der Behandlung mit Thierkohle, noch schwach gelb gefärbt erschienen. — Bei der Brombestimmung wurden 51,0 pC. Br erhalten, die Formel verlangt 57,3 pC. Br. Weingeistiges Kali zerlegte sie bei 170° in Bromwasserstoff, Tolan und ein ölförmiges Product; das Tolan stammte ohne Zweifel aus dem beigemengten Bromtoluylen und das ölförmige Product wahrscheinlich aus dem Tribromdibenzyl.

Das Tribromdibenzyl ist nur isomerisch mit dem von Limpricht und Schwanert*) beschriebenen gebromten Bromtoluylen $C_{14}H_{11}Br_3$, welches in grofsen farblosen, bei 100° schmelzenden und in Weingeist unter Zersetzung löslichen Krystallen anschiefst.

Die Verschiedenheit der von Fittig und Stelling und der von mir erhaltenen Resultate mufs der Verschiedenheit der Temperatur, bei welcher das Brom auf das Dibenzyl einwirkte, zugeschrieben werden. Es scheint hier wie beim Toluol, Xylol u. s. w. das interessante Factum vorzuliegen, dafs in höherer Temperatur die Wirkung des Broms auf das Methyl, in niedrigerer Temperatur auf das Phenyl des Dibenzyls sich wirft. Die von mir rein dargestellte Dibromverbindung ist von dem Bromtoluylen nicht verschieden, für welches die Formel $C_{12}H_{10}$, $C_2H_2Br_2$ feststeht; auch die von mir dargestellte Monobromverbindung hat nach ihrer Zersetzung mit weingeistigem Kali zu schliefsen die Formel $C_{12}H_{10}$, C_2H_3Br. Die Versuche mit der Tribromverbindung waren dagegen zu wenig entscheidend, um daraus eine

*) Diese Annalen CXLV, 341.

rationelle Formel ableiten zu können; jedenfalls ist sie nicht mit dem gebromten Bromtoluylen $C_{12}H_{10}$, C_2HBr_3 und auch nicht mit dem Tribromdibenzyl von Fittig und Stelling identisch, vielleicht mufs ihr die Formel $C_{12}H_9Br$, $C_2H_2Br_2$ gegeben werden. Die Constitution der von Fittig und Stelling untersuchten Verbindungen ist demnach die in den folgenden Formeln angedeutete:

$C_{12}H_9Br$, C_2H_4	$C_{12}H_8Br_2$, C_2H_4	$C_{12}H_7Br_3$, C_2H_4
Monobromdibenzyl	Dibromdibenzyl	Tribromdibenzyl.

Greifswald, den 21. Mai 1869.

---

64) Ueber einige Zersetzungen des Tribenzylamins;

von *William Rohde.*

In einer Untersuchung über die Amine des Benzylalkohols, welche Limpricht in diesen Annalen (Bd. CXLIV, S. 304) veröffentlicht hat, wird erwähnt, dafs beim Erhitzen des salzsauren Tribenzylamins in trockenem Chlorwasserstoff Zerlegung in Benzylchlorür und salzsaures Bibenzylamin stattfindet. Auf eine ähnliche Zersetzung hoffte ich beim Erhitzen des salzsauren Tribenzylamins für sich rechnen zu dürfen, nämlich nach der Gleichung:

$(C_7H_7)_3N$, HCl	=	C_7H_7Cl	+	$(C_7H_7)_2HN$,
Salzs. Tribenzylamin		Benzylchlorür		Bibenzylamin

und wenn diese sich bestätigte, auf ein analoges Verhalten des bromwasserstoffsauren und jodwasserstoffsauren Tribenzylamins, wodurch dann eine bequeme Methode gefunden wäre, Benzylbromür und Benzyljodür darzustellen. Leider ist diese Erwartung nicht in Erfüllung gegangen.

Das chlorwasserstoffsaure Tribenzylamin, bromwasserstoffsaure Tribenzylamin (weifse, bei 208° schmelzende Säulen) und jodwasserstoffsaure Tribenzylamin (weifse, bei 178° schmelzende Säulen) wurden in kleinen Retorten im Oelbade erhitzt. Bei circa 270° begann die Zersetzung; die Temperatur wurde dann sehr allmälig auf 290° erhöht und die Operation unterbrochen, als das Auftreten flüssiger Destillationsproducte kaum noch wahrzunehmen war. Das Destillat der drei Salze bestand vorzugsweise aus Toluol; die höher siedenden Antheile enthielten allerdings die erwarteten Verbindungen Benzylchlorür, Benzylbromür und Benzyljodür, wie an der Bildung von Tribenzylamin bei Behandlung derselben mit weingeistigem Ammoniak erkannt wurde, aber in so geringer Menge, dafs von einer leichten Darstellung derselben auf diesem Wege nicht die Rede sein kann. — Der zähe harzige Retortenrückstand wurde nur oberflächlich untersucht. Er enthielt noch viel Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure und lieferte nach dem Zersetzen mit Alkalien und wiederholtem Umkrystallisiren dem Lophin sehr ähnliche Krystalle.

Das salpetersaure Tribenzylamin erlitt in höherer Temperatur eine leichter zu entziffernde Zersetzung. Dieselbe trat schon ein bei 140°, war jedoch erst zwischen 220 und 240° in vollem Gange. Das gelbliche flüssige Destillat liefs sich ohne Schwierigkeit in Wasser, Toluol, Nitrotoluol und Bittermandelöl zerlegen; der ölige Retortenrückstand bestand aus ziemlich reinem Bibenzylamin, das mit Salzsäure krystallinisch erstarrte und dann aus Weingeist umkrystallisirt die weifsen Blättchen des bei 256° schmelzenden salzsauren Bibenzylamins lieferte.

In der schon citirten Abhandlung Limpricht's ist S. 208 die Rede von einem Zersetzungsproduct des Tribenzylamins mit Salpetersäure oder salpetriger Säure, welches bei

40° schmelzende Blättchen bildet. Es gelang mir, eine sichere Methode zur Darstellung dieser Verbindung zu finden, und konnte ich sie mit der früher gewonnenen identificiren, von welcher noch ein Rest so wie nicht veröffentlichte Analysen vorhanden waren.

Das *Nitrosobibenzylamin*, $(C_7H_7)_2(NO)N$, wie ich diese Verbindung bezeichnen werde, entsteht bei der Destillation des Tribenzylamins mit Weingeist und Salpetersäure. Man bringt eine concentrirte weingeistige Lösung des Tribenzylamins in eine Retorte, fügt etwa $^1/_3$ Volum käuflicher roher Salpetersäure hinzu und erwärmt mehrere Stunden bis zum Sieden. Bleibt der Retorteninhalt nach dem Erkalten noch einige Zeit ölförmig, so ist die Zersetzung vollendet; erstarrt er dagegen bald beim Erkalten, so mufs nochmals nach Zusatz von Salpetersäure erhitzt werden. Mit dem Weingeist destillirt viel Bittermandelöl über. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Tribenzyl-amin}}{(C_7H_7)_3N} + NHO_3 = \underset{\text{Nitrosobibenzyl-amin}}{(C_7H_7)_2(NO)N} + \underset{\text{Bitter-mandelöl.}}{C_7H_6O} + H_2O$$

Das Anfangs ölige, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Nitrosobibenzylamin wird zerrieben, mit Wasser gewaschen und aus Aether oder Weingeist umkrystallisirt. Es besitzt in der Regel einen Stich in's Gelbliche, der sich nur schwer durch Behandeln mit Thierkohle entfernen läfst, scheidet sich bei rascher Krystallisation in dünnen Blättchen, bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen oder ätherischen Lösung in etwas solideren Krystallen ab. Diese sind dem quadratischen System angehörige Tafeln, begrenzt durch die Flächen eines von einem sehr spitzen Quadratoctaëder sich ableitenden Tetraëders, wie ähnliche Formen beim Kupferkies vorkommen.

Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, und schmilzt bei 52°.

Das Nitrosobibenzylamin bildet sich auch in geringer Menge beim Erhitzen des salpetersauren Bibenzylamins. Hierbei tritt stürmische Reaction ein, welche den gröfsten Theil des Salzes in die Vorlage überreifst; aus dem Retortenrückstande kann durch Umkrystallisiren aus Weingeist das Nitrosobibenzylamin abgeschieden werden.

Bei der Analyse wurden erhalten :

0,2575 Grm. lieferten 0,6965 Kohlensäure und 0,1555 Wasser.

0,52 Grm. lieferten bei 768 MM. und 12° 60 CC. Stickstoff.

	Berechnet nach der Formel $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	168	74,3	73,8
H	14	6,2	6,3
N	28	12,4	13,7 *)
O	16	7,1	—
	226	100,0.	

Das Nitrosobibenzylamin besitzt keine basischen Eigenschaften, denn es geht mit Säuren keine Verbindungen ohne Zersetzung ein. Bei den meisten Metamorphosen entsteht aus ihm Bibenzylamin, welches immer nach Ueberführung in die salzsaure Verbindung durch Bestimmung des Schmelzpunktes und Chlorgehaltes der letzteren erkannt wurde.

Mit weingeistigem Kali mehrere Stunden auf 140° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt bleibt es unverändert. Der mit Wasser aus der Lösung gefällte Niederschlag lieferte beim Umkrystallisiren aus Weingeist wieder die characteristischen, bei 52° schmelzenden Krystalle.

---

*) Der Stickstoffgehalt ist zu hoch ausgefallen, weil, wie sich bei der Analyse zeigte, etwas Luft im Verbrennungsrohr zurückgeblieben war.

Die concentrirte weingeistige Lösung des Nitrosobibenzylamins erwärmt sich sehr stark beim Schütteln mit Natriumamalgam und entwickelt Ammoniak; Wasser scheidet nach Beendigung der Reaction ölförmiges Bibenzylamin ab:

$$(C_7H_7)_2(NO)N + 6H = (C_7H_7)_2HN + H_2O + NH_3.$$

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht die Zersetzung auf gleiche Weise vor sich. Es bildet sich ein in Wasser leicht lösliches, in langen weifsen Nadeln anschiefsendes und etwas über 90° schmelzendes Zinnchlorürsalz des Bibenzylamins, dessen Lösung nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten salzsaures Bibenzylamin liefert.

Verdünnte Schwefelsäure ist in der Wärme ohne Einwirkung auf das Nitrosobibenzylamin. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt bei gelindem Erwärmen zuerst rothe Dämpfe und dann tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf.

Leitet man in die ätherische Lösung des Nitrosobibenzylamins Salzsäuregas oder vermischt sie mit salzsäurehaltigem Weingeist, so scheiden sich nach einiger Zeit schöne Krystalle von salzsaurem Bibenzylamin ab. Ebenso verhält es sich beim Erhitzen im Salzsäurestrom.

Das Nitrosobibenzylamin löst sich in trocknem Brom unter geringer Wärmeentwickelung, und nach allmäligem Verdunsten des überschüssigem Broms bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse, die nach dem Zerreiben und Auswaschen mit Wasser — worin sie unlöslich ist — aus grofsen Mengen kochenden Weingeistes umkrystallisirt wird. In Weingeist und auch in Aether ist sie schwer löslich. Die Hauptzersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_7H_7)_2(NO)N + Br_2 = (C_7H_6Br)_2HN, HBr + NO,$$

jedoch ist dem zweifach-gebromten Bibenzylamin noch immer einfach-gebromtes beigemengt und eine vollständige Trennung beider wegen ihrer fast gleichen Löslichkeit nicht gelungen.

I. Bei einer Darstellung wurden bei 280° schmelzende Blättchen erhalten.

1. 0,5265 Grm. in weingeistiger Lösung mit Silber gefällt lieferten 0,269 AgBr = 21,7 pC. Br.
2. 0,3085 Grm. in weingeistiger Lösung mit Silber gefällt lieferten 0,159 AgBr = 21,5 pC. Br.
3. 0,3085 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,342 AgBr = 47,1 pC. Br.
4. 0,3685 Grm. lieferten 0,5785 Kohlensäure und 0,128 Wasser = 42,8 pC. C und 3,8 pC. H.

II. Bei einer zweiten Darstellung besafsen die Krystalle den Schmelzpunkt 284°.

1. 0,3105 Grm. in weingeistiger Lösung mit Silber gefällt lieferten 0,143 AgBr = 19,3 pC. Br.
2. 0,205 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,267 AgBr = 55,6 pC. Br.

Bei Zerlegung dieses Salzes mit Kali wurde die Base als Oel abgeschieden, welches beim Stehen Andeutungen von Krystallisation zeigte. Mit Salzsäure verwandelte sie sich in weifse, bei 276° schmelzende Blätter, welche in Weingeist und heifsem Wasser aber nicht in Aether löslich waren; sie lieferten beim Fällen mit Silberlösung 9,3 pC. Cl, die Formel $(C_7H_6Br)_2HN, HCl$ verlangt 9,1 pC. Cl. Das aus der Base dargestellte salpetersaure Salz bestand aus schönen glänzenden, bei 226° schmelzenden Krystallblättchen.

III. Es wurde versucht, das unter II. beschriebene bromwasserstoffsaure Salz durch Umkrystallisiren zu zerlegen. Die zuerst anschiefsenden Krystalle schmolzen bei 286°.

0,396 Grm. lieferten 0,180 AgBr = 18,9 pC. Br.

Eine spätere Krystallisation schmolz bei 281°.

0,260 Grm. lieferten 0,127 AgBr = 20,4 pC. Br.

Die Zusammenstellung dieser Zahlen mit den für die beiden Formeln $(C_{14}H_{12}Br_2)HN, HBr$ und $(C_{14}H_{13}Br)HN, HBr$ berechneten zeigt, dafs wirklich ein Gemenge beider Verbindungen vorlag.

Berechnet für die Formel $(C_{14}H_{13}Br)HN, HBr$			Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für die Formel $(C_{14}H_{13}Br_3)HN, HBr$		
C	168	47,1	42,8	—	—	C	168	38,5
H	15	4,2	3,8	—	—	H	14	3,2
Br	160	44,8	47,1	55,6	—	Br	240	55,0
N	14	3,9	—	—	—	N	14	3,3
	357	100,0					436	100,0
Brom als Bromwasserstoff		22,4	21,5 u. 21,7	19,3	18,9 u. 20,4	Brom als Bromwasserstoff		18,3

Greifswald, 14. Juni 1669.

Ueber die Aequivalentbestimmung des Albumins;

von *A. Fuchs* in Warschau.

Zur Bestimmung des Aequivalents des Albumins und Caseïns hat Prof. Schwarzenbach die weifsen Niederschläge angewandt, die durch Fällung der mit Essigsäure schwach sauer gemachten Lösungen dieser Substanzen mit Kaliumplatincyanür entstehen *). Er empfiehlt diese Methode als die sicherste zu diesem Zweck. Im Mittel von vier gut stimmenden Versuchen mit der Albuminverbindung (aus Hühnereiweifs), die nach dem Auswaschen und Trocknen verbrannt wurde, fand er 5,697 pC. Platin darin, was nahe mit der Platinmenge stimmt, 5,59, die sich, nach Abzug von 53 für 2 Cy + H, mittelst der Aequivalentzahl, die von Lieberkühn **) aus der Silber- und der Zinkverbindung für das Albumin abgeleitet wurde, = 1612, berechnen läfst.

*) Diese Annalen CXXXIII, 186.

**) Pogg. Annalen LXXXVI.

Diese Angaben stimmen nicht mit den späteren Versuchen von Diakonow *), der nach längerem Auswaschen des Niederschlags einen sehr viel geringeren Platingehalt fand. Diefs veranlafste mich zu den folgenden Versuchen.

Filtrirte und angesäuerte Hühnereiweifslösung wurde mit Kaliumplatincyanür im Ueberschufs gefällt, der Niederschlag auf dem Filtrum gewaschen, getrocknet **) und verbrannt. Bei drei Versuchen wurden im Mittel 3,19 pC. Platin gefunden.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem das Eiweifs im Ueberschufs war, gab der Niederschlag im Mittel von drei Bestimmungen 4,437 pC. Platin; und bei einem dritten Versuch, bei dem ein Ueberschufs sowohl von Eiweifs als von Platinsalz vermieden wurde, gab der Niederschlag im Mittel von drei Bestimmungen 4,65 pC. Platin.

Wurde der Niederschlag weniger lange ausgewaschen, so erhielt ich 5,70 bis 5,858 pC. Platin, Zahlen, die sich der von Schwarzenbach erhaltenen sehr nähern; wurde er dagegen wochenlang, zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filtrum ausgewaschen, so gab er nur 0,829 pC. Platin.

Aehnliche Resultate bekam ich mit der lange ausgewaschenen Caseïnverbindung. Bei 100° getrocknet, gab eine Probe 4,924 pC. Platin, eine andere 3,422, eine dritte 1,491, statt 11 pC., wie Schwarzenbach gefunden hatte.

Hieraus geht also hervor, dafs die durch Kaliumplatincyanür mit den Albuminkörpern gebildeten Niederschläge wenig feste, durch Wasser zersetzbare und in der Zusammensetzung variirende Verbindungen sind.

Aber auch mit der Silberverbindung des Albumins, die Lieberkühn zur Aequivalentbestimmung angewandt hatte,

*) Hoppe-Seyler's med.-chem.-Untersuchungen, 2. Heft, S. 228.

**) Der Verfasser giebt nicht an bei welcher Temperatur. *D. R.*

bekam ich keine mit den Angaben des Letzteren stimmenden Data. Die mit salpetersaurem Silber in der Eiweifslösung gebildeten, bei 100° getrockneten Niederschläge gaben im Mittel von sieben nahe übereinstimmenden Versuchen 3,287 pC. Silber, d. h. nahe die Hälfte von der von Lieberkühn gefundenen Menge = 6,56.

Zuletzt machte ich auch Versuche mit der Verbindung, die durch Fällung der angesäuerten Eiweifslösung durch Platinchlorid gebildet wird und die Commaille *) zur Aequivalentbestimmung des Albumins angewandt hatte. Der durch Decantiren und nachher auf dem Filtrum gewaschene, bei 100° getrocknete Niederschlag gab im Mittel von sieben Bestimmungen 7,95 pC. Platin. Ein Niederschlag von anderer Bereitung gab im Mittel von sechs Bestimmungen 8,77 pC. Platin; derselbe bei 50° getrocknet 7,6 Platin.

Das Mittel von diesen drei Bestimmungen ist 8,10, eine Zahl, die mit der von Commaille gefundenen, 8,02, gut stimmt. Ich halte daher die Platinverbindung des Albumins für am Geeignetsten zur Bestimmung des Albuminäquivalentgewichts.

Vorkommen des Laurits im Platinerz von Oregon **).

Der Güte des Prof. Chandler in New-York verdanke ich eine reiche Menge des goldführenden Platinerzes von Oregon, theilweise so weit geschlämmt, dafs es in vorwaltender Menge die fremden leichteren Mineralien enthielt. Schon

*) Moniteur scientif. Oct. 1866.

**) Aus den Nachrichten von der K. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, 1869, 16.

unter der Loupe, und sehr deutlich bei 50facher Vergröfserung, waren darin die durch ihren Glanz ausgezeichneten Körner und Krystalle von dem zuerst im Platinerz von Borneo aufgefundenen Mineral zu erkennen, das aus einer Verbindung von Schwefelruthenium mit Schwefelosmium besteht und das ich unter dem Namen *Laurit* beschrieben habe *). Sie sind leicht von den in viel gröfserer Menge vorhandenen matten Chromeisenerzkörnern zu unterscheiden, sind aber in diesem Erz so klein, dafs es unmöglich war, sie mechanisch auszulesen; ich mufste daher zur unzweifelhaften Nachweisung dieser Verbindung den folgenden Weg einschlagen.

Das Erz wurde mit Königswasser behandelt, um alles Platin und Gold auszuziehen. Der Rückstand wurde dann zur Zersetzung des Chromeisensteins eine Stunde lang mit dem vielfachen Gewicht sauren schwefelsauren Kali's geschmolzen, die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und der Rückstand, da er nun viele weifse Körnchen wie Kieselsäure enthielt, zuerst mit rauchender Flufssäure und dann mit concentrirter heifser Schwefelsäure behandelt, worauf er sorgfältig ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroscop erkannte man darin, aufser den kleinen glänzenden Lauritkrystallen, noch viele Körner von unzersetztem Chromeisenstein, Plättchen von Osmiumiridium und verschiedene durchsichtige, theils farbige, theils farblose Mineralien, besonders Krystalle von Hyacinthen, die der Einwirkung der Flufssäure hartnäckig widerstehen.

Dieses Mineralpulver wurde nun in einer Glaskugel in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, das sich bei der Prüfung als vollkommen frei von Schwefelwasserstoff erwiesen hatte. So wie die Kugel zu glühen anfing, begann eine reichliche Bildung von Schwefelwasserstoffgas und dauerte

*) Diese Annalen CXXXIX, 116.

lange fort. Ich habe früher gezeigt, dafs es eine Eigenschaft des sonst so schwer zersetzbaren Minerals ist, auf diese Weise zersetzt zu werden.

Der Rückstand wurde dann, um etwa reducirtes Eisen auszuziehen, mit Salzsäure behandelt, wobei er sogleich Wasserstoffgas zu entwickeln anfing. Aber die so erhaltene Lösung enthielt nur eine Spur Eisen, statt dessen aber Zinn. Ammoniak bildete darin einen weifsen Niederschlag, der sich in Wasserstoffgas zu kleinen weifsen Metallkugeln reduciren liefs, die sich entschieden als Zinn erwiesen.

Hierauf wurde das Erzpulver mit Königswasser behandelt, welches eine braungelbe Lösung bildete, aus der Salmiak eine kleine Menge schwarzen Iridiumsalmiaks fällte. Die ganze Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Salmiak zur Trockne verdunstet und die Salzmasse in einem bedeckten Tiegel bis zur Verflüchtigung allen Salmiaks erhitzt. Es hinterblieb ein schwarzgraues Metallpulver, das im Silbertiegel mit Kalihydrat und etwas Salpeter geschmolzen wurde. Mit Wasser übergossen löste sich die Masse mit der characteristischen schönen Orangefarbe des ruthensauren Kali's auf, mit Hinterlassung von wenigem schwarzem Iridiumoxydul. Salpetersäure ergab in dieser Lösung sogleich einen starken Niederschlag von schwarzem Ruthenoxyd, indem sie farblos wurde und den ozonähnlichen Geruch der Ruthensäure und nachher den der Osmiumsäure annahm. *W.*

Ausgegeben am 12. August 1869.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CLII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1869.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXVI.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1869.

Inhaltsanzeige des CLII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Untersuchung des ätherischen Oels in den Früchten von Heracleum Spondylium L.; von Theodor Zincke 1

Ueber die Synthese eines neuen, mit dem Butylen isomeren Kohlenwasserstoffs, des Aethylvinyls; von A. Wurtz 21

Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin; von Rud. Fittig und W. H. Mielck 25

Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheerkreosot; von S. Marasse 59

Ueber das Sassafrasöl; von E. Grimaux und J. Ruotte . . . 88

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck:

3. Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali; von L. Barth . . . 91
4. Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins; von Demselben 96
5. Ueber die Sulfoxybenzoësäure; von Carl Senhofer 102
6. Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure; von Georg Malin 109

Ueber die Zersetzung des Silberacetats durch Jod und durch höhere Temperatur; von K. Birnbaum 111

Notiz über das schwefelsaure Amarin; von Paul Groth . . . 122

Ueber die Bildung der Phenole bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher von A. Rommier 125

Berichtigung; von Adolf Baeyer 127

Umwandlung der Gährungsbuttersäure in normalen primären Butylalkohol und in gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol; von Eduard Linnemann 127

Zweites Heft.

Seite

Ueber den Perubalsam; von K. Kraut 129

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid; von K. Birnbaum 137

Ueber eine neue Bildungs- und Darstellungsweise der Nitrile; von L. Henry 148

Ueber Octylverbindungen; von C. Schorlemmer 152

Ueber die Derivate des Propans; von Demselben 159

Ueber die Einwirkung des Broms auf Aether; von A. Ladenburg und H. Wichelhaus 163

Weitere Beobachtungen über das Hydrogenium; von Th. Graham 168

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

43) Beiträge zur Kenntniſs des Selens; von B. Rathke . 181

44) Notiz über die Darstellung von Zinkäthyl; von Demselben 220

Ueber das Butylcarbylamin; von A. Gautier 221

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Zehnte Abhandlung. Ueber Di- und Trichlorbenzoësäure; von F. Beilstein und A. Kuhlberg 224

Nachtrag zu der Abhandlung in diesen Annalen CL, 286; von Denselben 247

Ueber Toluchinone; von Eugen Borgmann 248

Drittes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten Wichelhaus in Berlin :

I. Ueber die Ketonsäuren; von H. Wichelhaus . . 257

II. Ueber Naphtol und Carbonaphtolsäure; von Ad. Eller 275

III. Ueber isomere Naphtole und einige Derivate derselben; von L. Schaeffer 279

IV. Ueber Abkömmlinge des Naphtalins; von L. Darmstaedter und H. Wichelhaus 298

V. Zur Kenntniſs der Constitution der Naphtalinderivate; von H. Wichelhaus 311

VI. Ueber krystallisirtes Algarothpulver und Antimonoxychlorür; von L. Schaeffer 314

VII. Zur Constitution des Epichlorhydrins; von L. Darmstaedter 319

VIII. Darstellung des Zinkäthyls; von H. Wichelhaus . 321

Ueber das Acetochlorhydrin des Octylglycols; von P. de Clermont 322

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :

45) Traubensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure, Producte der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure; von W. Heintz 325

Beiträge zur Kenntniſs der Schwefelstickstoffsäuren; von Ad. Claus und S. Koch 336

Ueber die Constitution der Sulfammonsäuren und der übrigen sogenannten Schwefelstickstoffkörper; von Ad. Claus . . . 351

Bemerkung zu Herrn Linnemann's Notiz über Umwandlung von Buttersäure in normalen primären Butylalkohol u. s. w.; von Ad. Lieben 360

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLII. Bandes erstes Heft.

Untersuchung des ätherischen Oels in den Früchten von Heracleum Spondylium L.;

von *Theodor Zincke.*

Zu der nachfolgenden Arbeit wurde ich durch Hrn. Prof. Wöhler aufgefordert, dem der starke eigenthümliche Geruch der Früchte der grofsen Heracleumart (Heracleum giganteum), die man als Zierpflanze in Gärten findet, aufgefallen war, und der es für wahrscheinlich hielt, dafs das darin enthaltene ätherische Oel ein Fettsäureäther sein könne. Diese Vermuthung hat sich durch meine Untersuchung, deren Haupttheil ich nachher unter der Leitung des Hrn. Prof. Fittig fortsetzte, vollkommen bestätigt. Da aber von jener Art nicht hinreichendes Material zu erhalten war, so nahm ich zu der Untersuchung das gleich riechende Oel aus den Früchten einer einheimischen Art, des H. Spondylium, von dem ich einen grofsen Vorrath selbst sammeln konnte.

Das Oel wurde aus den Früchten durch Destillation mit Wasserdämpfen unter gewöhnlichem Druck erhalten. 80 Pfund frischer Früchte gaben 120 Grm. Oel. Das mit übergegangene Wasser reagirte stark sauer, eine Eigenschaft, welche auch die Früchte zeigten; es wurde daher ebenfalls näher untersucht.

Das so gewonnene Oel war hellgrün, dünnflüssig, hatte nur schwachen, nicht unangenehmen Geruch und schmeckte brennend scharf. Bei 20° hatte es 0,864 spec. Gewicht; es reagirte schwach sauer und gab mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium anhaltend geschüttelt keine Spur einer krystallinischen Verbindung. Es löste in ziemlicher Menge Chlorcalcium auf und es mufste daher alles darin gelöste Wasser durch Destillation entfernt werden.

Die Gesammtmenge des Oeles wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Diese begann bei 190° und die letzten Tropfen gingen bei 270° über. Anfangs wurden die niedrig siedenden Antheile von 5 zu 5°, die höher siedenden von 10 zu 10° aufgefangen, dann aber, als es sich zeigte, dafs die gröfste Menge zwischen 205 und 210° überging, die zwischen 200 und 215° siedenden Antheile von 2 zu 2° abgenommen und die höher siedenden einstweilen zurückgestellt. Auf diese Weise gelang es, aus den unter 215° kochenden Theilen wesentlich zwei Flüssigkeiten abzuscheiden, die jede einer besonderen Untersuchung unterworfen wurde. Die erstere siedete bei 190 bis 195° und betrug etwa 14 Grm., die zweite bei 206 bis 208° und wog ungefähr 40 Grm.

1. *Untersuchung der Fraction 206 bis 208°.*

Dieselbe sellte eine wasserhelle, leicht bewegliche neutrale Flüssigkeit von angenehmem apfelsinenartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack dar. Sie war in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar und hatte bei 16° C. 0,8717 spec. Gewicht *).

*) Sämmtliche spec. Gew. sind auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferten :

I. 0,2155 Grm. 0,5493 CO^2 und 0,2307 H^2O, entsprechend 0,14980909 C und 0,025633 H.

II. 0,1814 Grm. 0,4622 CO^2 und 0,1934 H^2O, entsprechend 0,12605454 C und 0,0214888 H.

In 100,00 :

	I.	II.
C	69,51	69,49
H	11,89	11,84.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C^5H^{10}O$, welche in 100,00 verlangt : C 69,76 und H 11,63. Verdoppelt ist diese Formel die allgemeine der Fettsäureäther : $C^{10}H^{20}O^2$.

Einige Gramm der Flüssigkeit wurden deshalb längere Zeit mit wässerigem Kali behandelt, die oben aufschwimmende Oelschicht abgenommen und destillirt. Sie ging vollständig zwischen 185 und 195° über. Die alkalische Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Es schied sich hierbei keine ölige Säure aus, dagegen trat der characteristische Geruch der Essigsäure auf und das Destillat zeigte alle dieser Säure eigenthümlichen Reactionen.

Dieses Verhalten läfst keinen Zweifel darüber, dafs dieser Theil des Oels ein zusammengesetzter Aether sei. Die ganze Menge wurde deshalb mit weingeistigem Kali verseift, durch Kochsalzlösung der fragliche Alkohol abgeschieden, wiederholt damit gewaschen, durch frisch gebrannten Aetzkalk entwässert und rectificirt.

So gereinigt stellte derselbe ein farbloses öliges Liquidum von 0,830 spec. Gewicht bei 16° dar. Er ist in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, riecht eigenthümlich durchdringend aromatisch und schmeckt Anfangs süfslich, hernach brennend scharf. Sein Siedepunkt liegt zwischen 190 und 192°. Die Analyse ergab folgende Resultate :

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,2357 Grm. Substanz 0,6352 CO^2 und 0,2998 H^2O, entsprechend 0,17324 C und 0,033311 H.

In 100,00 :

C 73,5 H 14,13.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel $C^8H^{18}O$, welche in 100,00 verlangt :

C 73,84 H 13,85

und wäre daher der erhaltene Alkohol ein Octylalkohol.

Die durch Abdampfen vom Weingeist befreite alkalische Flüssigkeit gab mit Schwefelsäure destillirt eine der Essigsäure völlig ähnliche Säure, aus der, um sie genau mit der bekannten zu vergleichen, eine Anzahl Salze und der Aethyläther dargestellt wurden. Alle stimmten in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit den Verbindungen der gewöhnlichen Essigsäure überein. Der Aethyläther hatte bei 16° 0,9087 spec. Gewicht und siedete bei 73 bis 74°.

Die Analyse des Silbersalzes ergab Folgendes :

0,1647 Grm. bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknet hinterließen beim Glühen 0,1063 Ag.

0,6828 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3592 CO^2 und 0,1116 H^2O, entsprechend 0,097963 C und 0,0124 H.

	Berechnet	Gefunden
Ag	64,67	64,54
2 C	14,37	14,35
3 H	1,8	1,82
2 O	19,16	—
	100,00.	

Zur Controle dieser Versuche, welche die Identität dieser Säure mit der Essigsäure nachweisen, wurde aus dem Jodid des Alkohols und Kaliumacetat der Essigsäureäther dargestellt. Er zeigte sich völlig übereinstimmend mit dem natürlichen.

Derivate des Octylalkohols.

Chloroctyl, $C^8H^{17}Cl$. — Farblose Füssigkeit, in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem und

in Aether leicht löslich. Es riecht schwach, eigenthümlich fettartig, siedet bei 179,5 bis 180,5° und hat 0,8802 spec. Gewicht bei 16°.

Eine Chlorbestimmung ergab Folgendes:

0,349 Grm. lieferten 0,3402 AgCl, entsprechend 0,084097 Cl.

	Berechnet	Gefunden
C	64,64	—
H	11,45	—
Cl	23,91	24,09
	100,00.	

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am Besten, wenn man den stark abgekühlten Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, dann einschliefst und längere Zeit auf 120° erhitzt. Hierdurch wird fast der ganze Alkohol in Chlorid übergeführt. Der kleine unzersetzte Rest wird alsdann durch Zusatz von Chlorphosphor ebenfalls darin verwandelt, da das Chlorid sich durch Fractioniren nicht vom Alkohol trennen läfst.

Bromocityl, $C^8H^{17}Br$. — Farblose Flüssigkeit, im Geruch und der Löslichkeit dem Chlorid ähnlich. Es siedet bei 198 bis 200° und hat bei 16° 1,116 spec. Gewicht. Die Analyse ergab:

I. 0,4528 Grm. lieferten 0,7764 CO^2 und 0,3405 H^2O, entsprechend 0,211745 C und 0,037833 H.

II. 0,3209 Grm. gaben 0,305 AgBr = 0,129787 Br.

III. 0,2312 Grm. gaben 0,2226 AgBr = 0,094723 Br.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
8 C	49,73	49,78	—	—
17 H	8,81	8,89	—	—
Br	41,45	—	40,44	40,97
	100,00.			

Jodocityl, $C^8H^{17}J$. — Wurde wie das Bromid mit rothem Phosphor dargestellt. Ist in reinem Zustande farblos, wird beim Erwärmen röthlich, siedet bei 220 bis 222° und giebt

hierbei ein roth gefärbtes Destillat. In Wasser ist es unlöslich, in verdünntem Alkohol sehr schwer, in absolutem und in Aether leichter löslich. Das spec. Gewicht ist 1,338 bei 16° C.

Die Analysen ergaben :

I. 0,3857 Grm. lieferten 0,5653 CO^2, entsprechend 0,154172 C; die Wasserbestimmung verunglückte.

II. 0,6023 Grm. lieferten 0,8834 CO^2 und 0,3862 H^2O, entsprechend 0,240927 C und 0,042911 H.

III. 0,4986 Grm. gaben 0,486 AgJ, entsprechend 0,262683 J.

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
8 C	40,00	39,97	40,00	—
17 H	7,09	—	7,12	—
J	52,91	—	—	52,68
	100,00.			

Valeriansäure-Octyläther, $C^8H^{17}C^5H^9O^2$. — Farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und Geschmack, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Er siedet bei 249 bis 251° und hat 0,8624 spec. Gewicht bei 16°.

Dargestellt wurde derselbe durch Erhitzen des Bromids mit einer weingeistigen Lösung von valeriansaurem Kalium in zugeschmolzenen Röhren (die Valeriansäure war natürliche). Die Analyse ergab :

0,3553 Grm. lieferten 0,9445 CO^2 und 0,3875 H^2O, entsprechend 0,2575636 C und 0,043055 H.

	Berechnet	Gefunden
18 C	72,89	72,49
26 H	12,15	12,12
2 O	14,95	—
	100,00.	

Octylsäure-Octyläther, $C^8H^{17}C^8H^{15}O^2$. — Farbloses öliges Liquidum, geschmack- und geruchlos. Spec. Gewicht bei 16° 0,8625. In Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, siedet bei 297 bis 299°. Dieser Aether wurde bei der

unten zu erwähnenden Oxydation des Alkohols mit Chromsäure erhalten.

0,206 Grm. lieferten 0,5659 CO^2 und 0,2341 H^2O = 0,1543363 C und 0,02601 H.

	Berechnet	Gefunden
16 C	75,00	74,92
32 H	12,50	12,62
2 O	12,50	—
	100,00.	

Benzoësäure-Octyläther. — Farblose Flüssigkeit von schwachem aromatischem Geruch, siedet bei 305 bis 306°; ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wurde gelegentlich der Untersuchung der Fraction 190 bis 195° erhalten.

Zwischen den hier erwähnten Fettsäureäthern des Octylalkohols findet in Betreff des Siedepunkts eine gewisse Gesetzmäfsigkeit statt. Der Siedepunkt steigt für jedes CH^2 annähernd um 15°.

	Siedepunkt
$C^8H^{17}C^2H^3O^2$	206 bis 208°
$C^8H^{17}C^5H^9O^2$	249 bis 251°
$C^8H^{17}C^6H^{11}O^2$ *)	268 bis 271°
$C^8H^{17}C^9H^{17}O^2$	297 bis 299°.

Dieser Octylalkohol und seine Derivate weichen von den übrigen Alkoholen gleicher Zusammensetzung und deren Derivaten bedeutend ab. Besonders ist es der Siedepunkt, der hier in Betracht kommt; sie sieden alle viel höher.

Am Bekanntesten ist unter den letzteren der von Bouis aus dem Ricinusöl dargestellte, allgemein als Octyl- oder Caprylalkohol bezeichnete, der nach den neuesten Untersuchungen von Schorlemmer **) ein secundärer Alkohol

*) Siehe Untersuchung der höheren Fractionen.

**) Diese Annalen CXLVII, 214.

„Methyl-Hexylcarbinol" ist. Mit diesem soll nach Chapman *) der von Pelouze und Cahours aus Petroleum dargestellte Alkohol identisch sein. Aufserdem ist noch ein zweiter, wahrscheinlich secundärer Alkohol von Clermont **) erhalten und als Caprylenhydrat beschrieben, sowie ein tertiärer Propyldiäthylcarbinol von Butlerow ***). Ein primärer Octylalkohol war aber bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Der hohe Siedepunkt des von mir erhaltenen, welcher genau mit dem von Kopp berechneten übereinstimmt, liefs von vornherein vermuthen, dafs er ein primärer sei. Um dieses zu entscheiden, wurde derselbe mit einer aus zwei Theilen Kaliumbichromat, drei Theilen Schwefelsäure und neun Theilen Wasser bestehenden Mischung einige Stunden am umgekehrten Liebig'schen Kühler gekocht, dann mit viel Wasser verdünnt und so lange destillirt, als mit dem Wasser noch Oeltropfen übergingen. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium gesättigt und das oben schwimmende Oel abgenommen. Es stellte sich bei der Untersuchung als der schon erwähnte Octyläther der durch Oxydation entstandenen Säure heraus.

Aus der auf ein geringes Volum verdampften Natriumsalzlösung schied Schwefelsäure eine ölige Säure ab, welche in niederer Temperatur erstarrte. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, wiederholt in der Kälte zwischen Fliefspapier gepreſst und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

*) Zeitschr. f. Chemie 1865, 737.

**) Compt. rend. LXVI, 1211.

***) Zeitschr. f. Chemie 1865, 614.

Diese Säure bildet eine weifse strahlig-krystallinische Masse von schwachem Geruch und scharfem ranzigem Geschmack. Sie schmilzt zwischen 16 und 17°, erstarrt dann wieder bei etwa 12°, siedet bei 232 bis 234°. Die geschmolzene Säure riecht unangenehm schweifsähnlich; ihr Dampf reizt stark zum Husten. Läfst man die geschmolzene Säure langsam erkalten, so krystallisirt sie in grofsen Blättchen. Ihr spec. Gewicht beträgt 0,9139 bei 20° C. In Wasser, selbst in heifsem, ist sie schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösungen unter + 10° fast vollständig in schönen dünnen Blättchen aus. In Alkohol, Aether und Benzol löst sie sich leicht und bleibt beim Verdunsten der Lösungsmittel in niederer Temperatur als krystallinische Masse zurück.

Bei der Verbrennung lieferten 0,198 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Säure 0,4816 CO^2 und 0,1994 H^2O, entsprechend 0,131345 C und 0,022155 H.

In 100,00 Theilen : C 66,34; H 11,18.

Die Formel $C^8H^{16}O^2$ verlangt :

C 66,66; H 11,11.

Dieser Säure, deren Entstehung aus dem Alkohol diesen zu einem primären stempelt, käme der jetzt allgemein gültigen Nomenclatur zufolge der Name „Octylsäure" zu, wenigstens so lange als ihre Identität mit der in den Fetten vorkommenden Caprylsäure nicht nachgewiesen ist.

Die Salze dieser Säure zeigen viel Characteristisches; die der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser löslich, die der Metalle fast unlöslich. Letztere schmelzen bei ganz bestimmten Temperaturen. In Alkohol scheinen alle, in Aether einige löslich zu sein.

Octylsaures Natrium, $NaC^8H^{15}O^2$, bleibt beim Abdampfen der wässerigen Lösung als unkrystallisirbarer Syrup zurück, der allmälig seifenartig erhärtet. In Alkohol ist es löslich

und wird aus dieser Lösung durch Aether gelatinös niedergeschlagen. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man es zuweilen in silberweifsen fettigen Schuppen.

Octylsaures Baryum, $Ba(C^8H^{15}O^2)^2$. — Scheidet sich beim Verdampfen oder raschen Erkalten der concentrirten Lösung in dünnen Blättchen aus; beim langsamen Erkalten dagegen krystallisirt es in dünnen, flachen, concentrisch-gruppirten Nadeln, welche im trockenen Zustande einen schönen perlmutterartigen Fettglanz besitzen. In viel heifsem Alkohol ist es ebenfalls löslich und krystallisirt daraus wie aus Wasser. Es enthält kein Krystallwasser.

0,2596 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,1422 $BaSO^4$ = 0,083611 Ba.

	Berechnet	Gefunden
Ba	32,38	32,21
$(C^8H^{15}O^2)^2$	67,62	—
	100,00.	

Octylsaures Calcium, $Ca(C^8H^{15}O^2)^2 + H^2O$. — Dem Baryumsalz ähnlich, schwerer löslich, krystallisirt in längeren dünnen Nadeln, die getrocknet schön seideglänzend sind. Gegen heifsen Alkohol verhält es sich wie das vorige.

0,2666 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,015 H^2O und gaben 0,0436 CaO = 0,03143 Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,62	11,68
$2(C^8H^{15}O^2)$	83,14	—
H^2O	5,24	—
	100,00.	

Octylsaures Magnesium. — Kann durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Magnesiumsulfat mit octylsaurem Natrium als ein aus silberglänzenden Schuppen bestehender Niederschlag erhalten werden. In kochendem Wasser löst er sich auf und beim Erkalten oder Verdunsten krystallisirt das Salz in glänzenden, sternförmig gruppirten Blättchen.

Octylsaures Blei, $Pb(C^8H^{15}O^2)^2$. — Weifser amorpher Niederschlag, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Bleinitrat und octylsaurem Natron. Er schmilzt bei 83,5 bis 84,5°, also schon in kochendem Wasser, und ist darin so gut wie unlöslich. In heifsem Alkohol dagegen löst er sich und krystallisirt daraus in glänzenden concentrisch-gruppirten Blättchen.

0,4044 Grm. gaben 0,1804 PbO = 0,16806 Pb.

	Berechnet	Gefunden
Pb	41,98	41,55
$2\,C^8H^{15}O^2$	58,02	—
	100,00.	

Octylsaures Kupfer, $Cu(C^8H^{15}O^2)^2$. — Fällt als schön grüner Niederschlag beim Vermischen des Natronsalzes mit einer Kupfersalzlösung. Beim Kochen mit Wasser ballt es harzartig zusammen und löst sich kaum. Es schmilzt bei 264 bis 266° zu einer grünen Flüssigkeit, ist in Alkohol löslich und bleibt beim Verdunsten der tief grünen Flüssigkeit in kleinen Blättchen zurück.

0,1629 Grm. gaben 0,0356 CuO = 0,028426 Cu.

	Berechnet	Gefunden
Cu	17,62	17,45
$2\,C^8H^{15}O^2$	82,38	—
	100,00.	

Octylsaures Zink, $Zn(C^8H^{15}O^2)^2$. — Weifser schuppiger Niederschlag, in kochendem Wasser etwas löslich und beim Verdunsten der Lösung in kleinen Schuppen sich abscheidend. Schmilzt bei 134,5 bis 135,5°, löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in Blättchen.

0,2273 Grm. gaben 0,0515 ZnO = 0,041334 Zn.

	Berechnet	Gefunden
Zn	18,53	18,18
$2\,C^8H^{15}O^2$	81,47	—
	100,00.	

Octylsaures Silber, $AgC^8H^{15}O^2$. — Weifser käsiger Niederschlag, löst sich beim Kochen mit viel Alkohol oder Wasser, fällt aber beim Erkalten sogleich wieder flockig nieder. Gegen Licht und Wärme ist er wenig empfindlich.

0,1042 Grm. lieferten 0,045 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	43,03	43,18
$C^8H^{15}O^2$	56,97	—
	100,00.	

Octylsaures Quecksilber. — Weifser, durch Fällen von Quecksilberchlorid mit octylsaurem Natrium erhaltener Niederschlag, erweicht in heifsem Wasser und löst sich. Beim Erkalten krystallisirt es daraus in kleinen Nadeln oder Blättchen. Schmilzt bei 113 bis 114°.

Octylsaures Mangan und *octylsaures Cadmium* sind den vorhergehenden Salzen ähnlich, sehr wenig löslich in Wasser, leichter in heifsem Alkohol; beim Erhitzen schmelzen sie.

Octylsäure-Aethyläther, $C^2H^5C^8H^{15}O^2$. — Bildet sich leicht beim Vermischen von 1 Theil Octylsäure, 1 Theil absolutem Alkohol und $^1/_2$ Theil Schwefelsäure. Die Flüssigkeit trübt sich und der Aether scheidet sich auf der Oberfläche ab. Er ist in reinem Zustande eine angenehm ananasähnlich riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar ist, bei 204 bis 206° siedet und bei 16° 0,8728 spec. Gewicht hat.

0,1725 Grm. gaben 0,4393 CO^2 und 0,189 H^2O = 0,119809 C und 0,021 H.

	Berechnet	Gefunden
10 C	69,76	69,45
20 H	11,63	12,17
2 O	18,61	—
	100,00.	

Vergleicht man die Eigenschaften dieser Säure und ihrer Verbindungen mit den wenigen Angaben, welche über die

Caprylsäure aus den Fetten vorliegen, so läfst sich grofse Uebereinstimmung nicht verkennen. Nur in wenigen Punkten weichen Lerch's und Fehling's Angaben von dem von mir Gefundenen ab. Nach Lerch *) ist das Baryumsalz schwerer löslich, Fehling **) sagt, die Säure siede bei 236 bis 240°, schmelze bei 14 bis 15° und habe bei 20° 0,911 spec. Gewicht. Das Baryumsalz soll nach genanntem Chemiker in Alkohol unlöslich sein, der Aethyläther der Säure bei 214° sieden und bei 15° 0,8738 spec. Gewicht haben.

Die Beobachtungen Fehling's über den Siedepunkt der Säure und deren Aethyläther sind neuerdings von Folletat bestätigt worden ***). Es mufs also wohl an der Identität beider Säuren gezweifelt werden, und ist daher der oben gewählte Name berechtigt.

Jetzt könnte noch die Frage aufgeworfen werden: welche Structurformel kommt dem Alkohol zu, ist es der normale oder ein primärer? Diese Frage mit Gewifsheit zu entscheiden, erlaubt der heutige Stand der Wissenschaft nicht. Die hier und da ausgesprochene Ansicht, die natürlich vorkommenden Verbindungen entsprächen den normalen, ist nicht hinreichend bewiesen; jedenfalls ist die oben erwähnte Verschiedenheit der Aethyläther beider Säuren ein Beweis dagegen. Die Synthese aus Verbindungen von bekannter Construction erlaubt uns vor der Hand das Experiment noch nicht, wenn auch schon einige Anfangsglieder der Alkoholreihe auf diese Weise erhalten sind. Die physikalischen Eigenschaften endlich, welche gewifs in naher Beziehung

*) Diese Annalen XLIX, 212.

**) Daselbst LIII, 309.

***) Wittstein's Vierteljahrsschr. XVIII, 351.

zur Structur der Körper stehen, sind erst bei so wenigen gut bekannten Gliedern der Reihe der Fettalkohole erforscht, dafs sich aus ihnen kein hierher zielendes Gesetz ableiten läfst.

Vor Kurzem ist nun von Schorlemmer *) ein Weg betreten, der allerdings in vielen Fällen zum Ziele führen möchte, auf jeden Fall uns aber der Entscheidung dieser Frage näher bringt. Es ist die Ueberführung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, aus deren physikalischen Eigenschaften Schorlemmer, gestützt auf seine zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand, ein Gesetz ableitet, welches Aufschlufs über die Structur der hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe giebt. Schorlemmer **) unterscheidet vier Gruppen von Kohlenwasserstoffen, je nach der Bindung der Kohlenstoffatome unter sich. In der ersten hängen die einzelnen Kohlenstoffatome mit zwei anderen zusammen, bilden also eine Kette. Die Differenz im Siedepunkt für 1 CH^2 beträgt 31°. In der zweiten hängt 1 C mit drei anderen zusammen, oder an das mittlere Kohlenstoffatom des Propyls lagert sich eine Kette. Die Differenz ist ebenfalls 31°. Die Kohlenwasserstoffe der dritten Gruppe enthalten die Isopropylgruppe zweimal, oder zwei C stehen mit je drei anderen in Verbindung. Die Differenz ist 25°. Aus der vierten Classe endlich ist bis jetzt nur ein Glied bekannt; ein Kohlenstoffatom hängt mit vier anderen zusammen.

Schorlemmer hat den erwähnten Weg beim Ricinusoctylalkohol eingeschlagen. Er brachte das Jodid desselben mit Zink und Schwefelsäure zusammen und erhielt dabei einen Octylwasserstoff, für den er die Formel $\begin{matrix}CH^3\\CH\\CH^3\end{matrix}\{C^5H^{11}$ auf-

*) Diese Annalen CXLVII, 222.

**) Daselbst CXLVII, 214.

stellt. Diese Formel ist abgeleitet aus der Siedepunktsdifferenz, welche Amylwasserstoff, Aethylbutyl und Amylbutyl zeigen. Letztere Kohlenwasserstoffe gehören ohne alle Frage, wenn Erlenmeyer's Ansichten über den Gährungsbutyl- und Amylalkohol richtig sind, zu der zweiten Klasse mit einer Differenz von 31° für CH^2.

Ich habe nun ebenfalls aus dem Jodid des primären Octylalkohols den Kohlenwasserstoff dargestellt und untersucht. Ich bediente mich hierzu des Natriumamalgams, kann diese Methode aber durchaus nicht empfehlen. Die Zersetzung ist unvollständig, indem sich sehr bald das Jodid an die Oberfläche hebt und der Einwirkung des Amalgams entzieht. Aus diesem Grunde erhielt ich bei der nachherigen Rectification über blankes Natrium einen zweiten hochsiedenden Kohlenwasserstoff, der indessen leicht von dem niedrig siedenden durch Fractioniren zu trennen war. Aufserdem scheinen sich quecksilberhaltige Producte zu bilden; wenigstens trat beim Destilliren plötzlich eine Menge Jodquecksilber auf, dessen Entstehung ich nicht anders erklären kann.

Octylwasserstoff, C^8H^{18}. — Derselbe bildet nach wiederholter Destillation über Natrium eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Er siedet bei 124 bis 125° und hat bei 16° C. 0,7124 spec. Gewicht.

Die Analyse ergab :

I. 0,1608 Grm. lieferten 0,4961 CO^2 und 0,2295 H^2O = 0,1353 C und 0,0255 H.

II. 0,2636 Grm. lieferten 0,8137 CO^2 und 0,3841 H^2O = 0,221919 C und 0,0426777 H.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
8 C	84,21	84,14	84,18
18 H	15,79	15,85	16,18
	100,00.		

Dioctyl, $C^{16}H^{34}$. — Der erwähnte hochsiedende Kohlenwasserstoff konnte seiner Bildung nach nur Dioctyl sein. Zur Reinigung wurde er in wenig Aetherweingeist gelöst und die Lösung in eine Kältemischung gebracht. Sie erstarrte sofort zu einem Krystallbrei, der in der Kälte rasch abfiltrirt, mit stark abgekühltem Weingeist gewaschen und wiederholt geprefst wurde. Der Kohlenwasserstoff stellte jetzt blendendweifse, schön perlmutterglänzende Blättchen dar, welche sich in heifsem absolutem Alkohol sowie in Aether lösten. Er siedet constant bei 278° und schmilzt bei 21°.

Aus einer Lösung in Alkohol oder Aether kann derselbe durch Verdunsten in wenig ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Concentrirte heifse alkoholische Lösungen trüben sich beim Erkalten, indem sich Oeltröpfchen ausscheiden, die hernach erstarren.

Die zur Analyse dienende Menge wurde aus heifsem Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,1208 Grm. gaben 0,3761 CO^2 und 0,1691 H^2O = 0,1026727 C und 0,018788 H.

II. 0,1602 Grm. gaben 0,4966 CO^2 und 0,2186 H^2O = 0,135486 C und 0,024288 H.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
16 C	84,96	84,91	84,54
34 H	15,04	15,54	15,16
	100,00.		

Der wie angegeben dargestellte Octylwasserstoff stimmt nun derartig mit dem aus dem secundären Ricinusölalkohol erhaltenen überein, dafs an einer Identität beider kaum gezweifelt werden kann.

Letzterer siedet bei 124° und hat bei 15° 0,7083 spec. Gewicht (wahrscheinlich auf Wasser von 4° bezogen). Demnach leiten sich der primäre und secundäre Octylalkohol von

demselben Kohlenwasserstoff ab, dessen berechneter Siedepunkt sich zu 123° ergiebt, und sind nur durch die Stellung des HO verschieden. Die rationellen Formeln für Alkohol und Säure sind folgende:

$$\left.\begin{matrix}CH^2\\HO\end{matrix}\right\}CH^2\,CH^2\,CH^2\,CH^2\,CH^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

$$\left.\begin{matrix}CH^2\\COHO\end{matrix}\right\}CH^2\,CH^2\,CH^2\,CH^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Wäre der Alkohol normal gewesen, so hätte ein Kohlenwasserstoff von 131,5° Siedepunkt resultiren müssen, vorausgesetzt, dafs Schlorlemmer's Ansichten für diese Reihe die richtigen sind.

Fraglich scheint es immerhin noch, ob jenes Gesetz allgemeine Gültigkeit hat. Das Dioctyl, welches zweifelsohne, wenn das Octyl die Isopropylgruppe einmal enthält, dieselbe Gruppe zweimal enthalten mufs, hätte bei 308° sieden müssen, während es bei 278° siedet.

Es war schon oben die Rede davon, dafs der von Pelouze und Cahours aus Petroleum dargestellte Octylalkohol mit dem aus Ricinusöl erhaltenen identisch sein soll (Chapman). Dieses ist nicht wohl denkbar, denn dann müfsten beide Alkohole sich von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, während der aus Petroleum dargestellte Octylwasserstoff verschiedenen Beobachtungen zufolge bei 119 bis 120° siedet und bei 17,5 bis 15° 0,719 bis 0,725 spec. Gewicht hat. Die bis jetzt bekannten Unterschiede beider Alkohole genügen aber, um eine Verschiedenheit beider zu beweisen. Das Chlorid aus Petroleumalkohol siedet bei 170 bis 172°, das des anderen Alkohols bei 175°. Die Differenz ist freilich nicht grofs, aber sie ist auch nicht gröfser zwischen dem Chlorid des secundären und primären Alkohols; hier beträgt sie 4,5 bis 5,5°.

Die Petroleumkohlenwasserstoffe sind nun allgemein als normal angenommen und der daraus isolirte Hexyl- und

Heptylwasserstoff zeigen auch dem entsprechende Siedepunkte. Dann müssen aber auch die aus diesen Kohlenwasserstoffen dargestellten Alkohole normal sein, denn sie gehen nach verschiedenen Angaben bei der Oxydation in Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt über, und eine gleiche Constitution sollte dann auch dem Octylwasserstoff aus Petroleum und dem daraus dargestellten Alkohol zukommen. Letzteres ist aber nicht der Fall; sowohl Kohlenwasserstoff, als auch Alkohol sieden zu niedrig.

Es sind nun Thatsachen beobachtet, welche es wahrscheinlich machen, dafs im Steinöl zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen vorkommen, die bei gleicher Zusammensetzung etwa um 7 bis 8° im Siedepunkte differiren *). Möglicherweise ist der zweite Octylwasserstoff dann der normale.

Untersuchung der Fraction 190 bis 195°.

Dieser Theil des Oels zeigte sich im Geruch und Geschmack vollständig übereinstimmend mit dem erhaltenen Octylalkohol. Die Elementaranalysen zeigten jedoch, dafs ein Gemenge vorliegen müsse. Aus diesem konnte ich den Alkohol nur dadurch abscheiden, dafs ich das Bromid, aus diesem den bereits beschriebenen Benzoësäureäther darstellte und letzteren verseifte. Die neben dem Alkohol vorkommenden Verbindungen sind mir unbekannt; bei der Oxydation mit Chromsäure erhielt ich aus den Nebenfractionen von der Darstellung des Bromids nur Essigsäure.

Untersuchung der höheren Fractionen.

Aus diesen liefs sich durch genügend langes Fractioniren eine ölige, geruch- und geschmacklose, bei 268 bis 271° siedende Flüssigkeit abscheiden, deren Analyse ergab :

*) Schorlemmer, diese Annalen CXXXVI, 257; C. M. Warren, Mem. of the Americ. Acad., new ser., Vol. IX, 166.

I. 0,2224 Grm. lieferten 0,5989 CO^2 und 0,2444 H^2O, entsprechend 0,16336 CO^2 und 0,0271555 H.

II. 0,166 Grm. lieferten 0,4476 CO^2 und 0,1833 H^2O = 0,122072 C und 0,020366 H.

	I.	II.
C	73,44.	73,53
H	12,21	12,27.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{14}H^{28}O^2$, also der eines Fettsäureäthers, welche in 100,00 verlangt: C 73,69; H 12,28.

Die Fraction wurde verseift und der Alkohol abgeschieden. Er stellte sich als Octylalkohol heraus, so dafs für die Säure demnach die Formel $C^6H^{12}O^2$ die richtige sein mufste. Aus der durch Schwefelsäure abgeschiedenen öligen Säure wurde das Baryt-, Kalk- und Silbersalz dargestellt.

Das *Calciumsalz*, $Ca(C^6H^{11}O^2)^2 + H^2O$, scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen dünnen, stark glänzenden Blättchen aus, die in warmer Luft verwittern und ihren Glanz verlieren. Es löst sich in viel heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in büschelig vereinigten Nadeln. Bei 285 bis 290° schmilzt es scheinbar ohne Zersetzung zu einem bräunlichen Oel.

0,4037 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0243 H^2O und gaben 0,0782 CaO = 0,055859 Ca.

	Berechnet	Gefunden
Ca	13,88	13,83
$2\,C^6H^{11}O^2$	79,87	—
H^2O	6,25	6,02
	100,00.	

Das *Baryumsalz* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in ziemlich dicken verwachsenen Blättchen, welche sich in heifsem Alkohol lösen, Anfangs glänzen, bald aber matt werden.

Das *Silbersalz*, $AgC^6H^{11}O^2$. — Weifser käsiger Niederschlag; ist in vielem heifsem Wasser löslich, krystallisirt aber

nicht, sondern scheidet sich flockig aus. Gegen Licht und Wärme ist es wenig empfindlich. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben :

I. 0,1974 Grm. durch Glühen 0,0952 Ag.

II. 0,3036 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3565 CO^2 und 0,1366 H^2O = 0,0972727 C und 0,01518 H.

	Berechnet	Gefunden
Ag	48,43	48,22
6 C	32,28	32,02
11 H	4,93	5,00
2 O	14,36	—
	100,00	

Hierdurch ist die Gegenwart einer Säure $C^6H^{12}O^2$, also der Capronsäure oder einer isomeren, hinlänglich bewiesen. Um nun etwas mehr Säure zu erhalten, habe ich dieselbe aus den Nebenfractionen (215 bis 268°) dargestellt. Diese wurden verseift, die Säuren (Essigsäure und $C^6H^{12}O^2$) abgeschieden und durch Darstellung ihrer Kalksalze getrennt.

Das Kalksalz der neuen Säure wurde alsdann in wenig Wasser gelöst und mit der genügenden Menge Salzsäure versetzt, die ausgeschiedene Säure etwas gewaschen und dann zur Entfernung der letzten Spuren von Essigsäure fractionirt. Die reine Säure siedet zwischen 200 und 205° (annähernd bei 203°). Sie ist eine farblose ölige Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, erstarrt erst in ziemlich niederer Temperatur (bei — 10° etwa) zu einer weifsen Masse; in Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Diese Säure stellt sich also als übereinstimmend mit der schon vielfach im Pflanzen- und Thierreich aufgefundenen Capronsäure heraus. Sie weicht jedoch in mancher Beziehung von den künstlich dargestellten gleicher Zusammensetzung ab, z. B. von der aus Cyanamyl erhaltenen durch das Verhalten ihres Silbersalzes.

Uebrigens sind diese Säuren so wenig untersucht, dafs sich nichts Bestimmtes über ihre Identität sagen läfst. Es scheint nur festzustehen, dafs die in der Natur vorkommende Säure von den künstlich erhaltenen verschieden und wahrscheinlich die normale ist.

Untersuchung des sauren Wassers.

Die darin befindliche Säure war nicht, wie ich Anfangs vermuthete, nur Essigsäure, sondern das Wasser enthielt aufserdem noch Capronsäure. Die Trennung beider Säuren, von denen letztere jedenfalls durch Zersetzung eines kleinen Antheils ihres Aethers bei der Destillation entstanden ist, habe ich durch partielle Sättigung mit nachheriger Destillation ausgeführt.

Der Nachweis der Capronsäure geschah durch Darstellung und Analyse des Kalksalzes; der der Essigsäure durch Darstellung derselben in reinem Zustande. Ich erhielt über 30 Grm. reine Essigsäure.

Göttingen, im April 1869.

Ueber die Synthese eines neuen, mit dem Butylen isomeren Kohlenwasserstoffs, des Aethylvinyls;

von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) das Methylallyl beschrieben, welches einer der mit dem Butylen isomeren Kohlenwasser-

*) Compt. rend. LXVIII, 841.

**) Diese Annalen CXLIV, 234. *D. R.*

stoffe ist und von mir durch die Einwirkung von Natrium auf ein Gemische von Methyljodür und Allyljodür erhalten wurde.

Ich habe für die Synthese von Kohlenwasserstoffen ein anderes Verfahren angegeben, welches darauf beruht, Zinkäthyl auf organische Jod- oder Bromverbindungen einwirken zu lassen. Das gebromte Propylen und das gebromte Amylen gaben mir bei der Behandlung mit Zinkäthyl nach diesem letzteren Verfahren keine befriedigenden Resultate *). Die Einwirkung des gebromten Aethylens auf das Zinkäthyl geht glatter vor sich und läfst einen neuen, mit dem Butylen isomeren Kohlenwasserstoff, das Aethylvinyl, entstehen. In der vorliegenden Mittheilung beschreibe ich diesen Kohlenwasserstoff. Ich bemerke noch, dafs die ihn ergebende Reaction von Chapman **) versucht worden ist; aber die Angaben dieses Chemikers weichen merklich von den von mir zu machenden ab. Man kann das Zinkäthyl und das gebromte Aethylen mit einander mischen, ohne dafs bei gewöhnlicher Temperatur beide Körper auf einander einwirken. Die Einwirkung scheint mir sogar bei 100° nur langsam vor sich zu gehen, und ich habe stets die Röhren während mehrerer Tage im Wasserbad, und selbst im Oelbad bis auf 140° erhitzt, ohne eine sofortige Ausscheidung von Bromzink zu beobachten. Aber die Einwirkung hat doch statt; denn wenn die so erhitzt gewesenen Röhren während einiger Wochen sich selbst überlassen bleiben, so entsteht in denselben eine weifse krystallinische (manchmal eine graue) Ausscheidung.

Um den unter diesen Umständen gebildeten Kohlenwasserstoff abzuscheiden, öffnet man die Röhren nach vorgängigem starkem Erkalten derselben und läfst das aus ihnen

*) Diese Annalen CXXIV, 207. *D. R.*

**) Daselbst CXLIV, 255. *D. R.*

entweichende Gas *) in Brom eintreten; zuletzt erwärmt man sie gelinde. Die auf diese Art erhaltene Bromverbindung ist nach angemessener Reinigung eine vollkommen farblose Flüssigkeit, welche unter dem Druck von 755,5^{mm} constant bei 165,6 bis 166° siedet. Der Geruch dieser Bromverbindung ist nicht reizend; das specifische Gewicht derselben ist = 1,876 bei 0° **).

66 Grm. dieser Bromverbindung wurden in dicken Röhren mittelst überschüssigen Natriums zersetzt. Das in Freiheit gesetzte Aethylvinyl wurde abdestillirt und in einer stark erkalteten Röhre aufgesammelt. Bei abermaliger Destillation siedete es, unter 758^{mm} Druck, constant bei — 5°; die Kugel des Thermometers tauchte in die Flüssigkeit, in welcher sich aufserdem Platindraht befand. Ein Theil dieses aus der Bromverbindung wieder abgeschiedenen Aethylvinyls wurde der Einwirkung von Brom unterworfen und bildete eine bei 166° siedende, mit der vorbesprochenen identische Bromverbindung. Ein anderer Theil desselben Kohlenwasserstoffes wurde in einem dicken Kolben verdichtet, welcher concentrirte Jodwasserstoffsäure enthielt. Nach dem Erhitzen des geschlossenen Kolbens im Wasserbade wurde eine Jodverbindung erhalten, die gereinigt den constanten Siedepunkt 120 bis 121°, bei 764,4^{mm} Druck, zeigte und das spec. Gewicht = 1,634 bei 0° ergab ***).

Diese Jodverbindung nähert sich sehr dem Butyljodür,

---

*) In einem Versuche wurde der Kohlenwasserstoff direct in einer Kältemischung zur Flüssigkeit verdichtet. Dieses rohe Product ging bei der Rectification zwischen — 8° und 0° über.

**) Die Analyse ergab 21,76 pC. C und 3,79 pC. H; theoretisch berechnen sich 22,22 pC. C und 3,70 pC. H.

***) Die Analyse ergab 25,96 pC. C und 5,04 pC. H; theoretisch berechnen sich 26,08 pC. C und 4,89 pC. H.

welches bei 121° siedet *). Es unterscheidet sich von demselben durch die Leichtigkeit, mit welcher es bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber einwirkt, unter Bildung einer gegen 110° siedenden Essigsäure-Verbindung. Die letztere gab bei der Zersetzung durch Kali ein Hydrat, welches gegen 95° überging.

Ich werde nächstens auf diese beiden Verbindungen zurückkommen, auf deren Existenz ich hier nur aufmerksam mache. Um des Interesses willen, welches derartigen Untersuchungen vom Gesichtspunkte der Theorie der Isomerie aus zukommt, beabsichtige ist, dieselben auf andere Butylene auszudehnen. Für jetzt will ich dem hier Gesagten nur noch hinzufügen; *1*) dafs die Bromverbindung des Methylallyls bei 156 bis 159° siedet und bei 0° das specifische Gewicht 1,8299 besitzt; *2*) dafs Butlerow's Pseudobutylen gegen — 7° siedet; *3*) dafs das von dem Erythrit herstammende Butylen bei + 3° siedet und eine bei 158° siedende Bromverbindung giebt (de Luynes). Das Aethylvinyl, von welchem man hätte erwarten können dafs es mit dem Methylallyl identisch sei, unterscheidet sich somit von diesem Körper und von den anderen Butylenen durch den Siedepunkt seiner Bromverbindung (166°) **).

*) Eine Probe Butyljodür, welche ich Herrn J. Pierre verdanke, ergab den Siedepunkt 123°.

**) Nachdem der obige Aufsatz bereits in Druck gegeben war, erhielt ich das Aprilheft der Ann. d. Chem. u. Pharm., welches eine sehr wichtige Abhandlung Lieben's über die Synthese der Alkohole enthält. Dieser ausgezeichnete Chemiker beschreibt hier ein Butylen, welches mit dem von de Luynes identisch zu sein scheint.

Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin;

von *Rud. Fittig* und *W. H. Mielck.*

Erste Abhandlung.

Die Untersuchungen von v. Babo und Keller*) und von Strecker**) haben die empirische Zusammensetzung des Piperins und seiner beiden Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin festgestellt. Wir wissen, dafs das Piperin ein Piperidin $C^5H^{11}N$ ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Atomcomplex $C^{12}H^9O^3$, d. i. durch Piperinsäure minus HO vertreten ist. Ueber die Constitution dieser beiden Spaltungsproducte sind wir aber noch fast vollständig im Unklaren. Allerdings macht die spätere Beobachtung von Strecker***), dafs die Piperinsäure mit schmelzendem Kalihydrat eine Dioxybenzoësäure — Protocatechusäure — liefert, es sehr wahrscheinlich, dafs sie in die Gruppe der aromatischen Verbindungen gehört, und damit stehen auch die Resultate der Untersuchung von Foster†) im Einklang; allein in welcher Weise sich diese Säure vom Benzol ableitet, wie viele Wasserstoffatome des Benzols und durch welche Atomcomplexe diese vertreten sind, und namentlich wie die beiden aufser der Gruppe CO.HO darin enthaltenen Sauerstoffatome gebunden sind, darüber lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen kaum Vermuthungen hegen.

*) Journ. f. pract. Chemie LXXII, 53.

**) Diese Annalen CV, 317.

***) Daselbst CXVIII, 280.

†) Daselbst CXXIV, 115.

Eben so wenig kennen wir die Constitution des Piperidins. Man betrachtet dasselbe meistens als ein Ammoniak, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Amylen C^5H^{10} vertreten sind, als $N\left\{\begin{matrix}C^5H^{10}\\H\end{matrix}\right.$. Wir halten diese Auffassung für unwahrscheinlich, und glauben, dafs dem Piperidin eine der beiden Formeln

$$N\left\{\begin{matrix}C^3H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{oder} \qquad N\left\{\begin{matrix}C^4H^7\\CH^3\\H\end{matrix}\right.$$

zukommt. Die erstere Formel, nach welcher das Piperidin als Aethyl-Allylamin anzusehen ist, wurde bereits von Cahours*) vermuthungsweise aufgestellt. Wir glauben, dafs die zweite Formel die wahrscheinlichere ist. Das Piperidin würde dann in sehr einfacher Beziehung zum Coniin stehen, dem nach seinem Verhalten bei der Oxydation, wobei es in Buttersäure übergeht, mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit die Formel $N\left\{\begin{matrix}C^4H^7\\C^4H^7\\H\end{matrix}\right.$ zukommt. Da die beiden Basen von obiger Constitution nach bekannten Methoden aus Allylverbindungen darstellbar sind, so wird sich leicht entscheiden lassen, ob eine und welche der beiden Formeln diejenige des Piperidins ist.

Nach den Erfahrungen, welche wir bislang gemacht haben, wird es noch zahlreicher Versuche bedürfen und deshalb noch längere Zeit dauern, bis wir völlige Klarheit über diese Körper, namentlich über die sehr complicirte Constitution der Piperinsäure erlangt haben. Wir wollen deshalb im Nachfolgenden, als Einleitung zu unseren weiteren Arbeiten, die bis jetzt von uns bei dem Studium der Piperinsäure erhaltenen Resultate mittheilen, und werden die Ergänzung

*) Ann. chim. phys. XXXVIII, 76.

derselben, sowie die Ergebnisse der bereits begonnenen Versuche über die Synthese des Piperidins, später folgen lassen.

I. *Darstellung und Eigenschaften der Piperinsäure.*

Die Spaltung des Piperins wurde mit alkoholischem Kali nach der Methode von v. Babo und Keller ausgeführt. Zahlreiche Versuche ergaben uns, dafs das folgende Verfahren am Practischsten ist und nahezu die theoretische Ausbeute giebt. In einem geräumigen Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist, wird ein Gemisch von 1 Th. fein zerriebenem Piperin mit 1 Th. Kalihydrat und 5 Th. gewöhnlichem Alkohol ungefähr 24 Stunden lang im Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Babo und Keller empfehlen, auf 1 Th. Piperin 3 Th. Kalihydrat und 12 bis 20 Th. Alkohol anzuwenden. Dieser grofse Ueberschufs an Kalihydrat und Alkohol ist vollkommen überflüssig und eher schädlich als vortheilhaft. Foster empfiehlt, die Zersetzung durch Erhitzen in zugeschmolzenen Gefäfsen zu beschleunigen, was im Kleinen wohl ausführbar, bei der Anwendung von gröfseren Mengen von Piperin aber zu umständlich ist. Bei unseren Versuchen war nach 24stündigem Erhitzen die Zersetzung im Wesentlichen als beendigt anzusehen. Nach dem Erkalten wird der aus gelblichen glänzenden Blättchen bestehende Niederschlag durch ein Seihtuch von der dunkelen piperidinhaltigen Mutterlauge getrennt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und einige Male aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So erhält man das piperinsaure Kalium sehr leicht rein in ganz farblosen, warzig gruppirten Prismen, die sich am Lichte nach einiger Zeit wieder gelb färben. — Die abfiltrirte alkoholische Mutterlauge giebt, wenn sie von Neuem mit ein Drittel der vorher angewandten Kalimenge 24 Stunden ge-

kocht wird, noch eine kleine Menge von sehr unreinem, dunkel gefärbtem piperinsaurem Kalium.

Wir haben auch versucht, das Piperin durch Salzsäure zu spalten, da diese Methode bei anderen Alkaloïden (Atropin, Cocaïn) wie bekannt, ausgezeichnete Resultate ergeben hat. 10 Grm. Piperin wurden mit 20 Grm. concentrirter Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen entwich etwas Gas. Der Inhalt bestand aus einer sauren Lösung von Piperidin und einem amorphen kohleartigen Stoff, welcher nach Art der Huminkörper in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe löslich war. Piperinsäure war darin nicht nachzuweisen. Die Spaltung des Piperins hatte demnach stattgefunden, aber die gebildete Piperinsäure war durch die Salzsäure vollständig zerstört worden. Wenn es sich nur um die Darstellung des Piperidins handelt, ist diese Methode vielleicht der mit alkoholischem Kali vorzuziehen.

Um aus dem Kaliumsalze die freie Säure zu erhalten, wurde dieses in etwa 50 Th. siedenden Wassers gelöst, die Lösung mit einem geringen Ueberschufs von Salzsäure versetzt und das Ganze noch einige Zeit erhitzt. Die Piperinsäure wurde so als ein hell schwefelgelber, amorpher, lockerer Niederschlag erhalten, der nicht in dem unangenehmen Grade gallertartig-voluminös war, wie er, nach v. Babo und Keller's Verfahren, aus der kalten Lösung erhalten wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde die Säure aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Zum Auflösen von 1 Th. Piperinsäure waren ungefähr 50 Th. Alkohol erforderlich.

In Betreff der Eigenschaften der Piperinsäure fanden wir die Angaben von v. Babo und Keller im Allgemeinen bestätigt, nur hinsichtlich des Schmelzpunktes weichen unsere Beobachtungen weit von den ihrigen ab. Nach v. Babo

und Keller soll die Piperinsäure bei 150° schmelzen und bei 290° theilweise sublimiren. Unsere Piperinsäure schmolz beim Erhitzen im Haarröhrchen zuerst stets bei 216 bis 217°, die einmal geschmolzen gewesene Säure jedoch jedesmal bei 212 bis 213° ganz constant und ohne Zersetzung. Wir haben im Laufe unserer Untersuchung die Piperinsäure auf sehr verschiedene Weise aus ihren Salzen, ihrem Aether u. s. w. wieder erhalten und immer denselben Schmelzpunkt beobachtet. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in feinen gelben Nadeln. Die ganz reine Piperinsäure ist jedenfalls farblos und die gelbe Farbe eine Wirkung des Lichtes. Wir erhielten sie einmal durch Zersetzung ihres Aethers vollkommen farblos, aber nach dem Trocknen und Umkrystallisiren hatte sie sich schon wieder gelb gefärbt.

Mit reinem Wasser läfst sich die Piperinsäure tagelang auf 230° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen. Nach dem Erkalten findet man den gröfsten Theil der Säure als geschmolzenen und wieder erstarrten Kuchen, einen kleineren Theil in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 235 bis 245° dagegen erleidet die Säure eine sehr tief greifende Zersetzung. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure in reichlicher Menge und man erhält einen dunkelbraunen Harzkuchen, der ein Gemenge verschiedener neutraler, in Wasser unlöslicher, in Alkohol zum Theil löslicher Körper, ist und aus dem es uns unmöglich war, irgend eine nur einigermafsen gut characterisirte oder anscheinend reine Verbindung zu isoliren. — Wasser, dem eine sehr geringe Menge Salzsäure (auf 20 Grm. Wasser vier Tropfen concentrirter Salzsäure) zugesetzt ist, bewirkt eine dem Anschein nach gleiche Zersetzung schon unter 160°, concentrirtere Salzsäure schon bei 100°.

Beim vorsichtigen Erhitzen mit überschüssigem Aetzkalk liefert die Piperinsäure eine sehr grofse Menge von Kohle, etwas Wasser und eine sehr geringe Menge eines in Wasser untersinkenden, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles, welches phenolartig riecht und sich auch gegen Alkalien wie das Phenol verhält.

II. *Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die Piperinsäure* HO *oder* CH^3O, C^2H^5O *u. s. w. enthält.*

Die Arbeiten von Strecker und Foster machen es unzweifelhaft, dafs die Piperinsäure eine einbasische Säure ist und demnach nur ein Atom COHO enthält. Sie enthält aber vier Sauerstoffatome, und es lag daher die Vermuthung nahe, dafs sie ebenso, wie die aus ihr entstehende Protocatechusäure, noch Alkohol- oder Phenol-Hydroxyl enthalten würde. Um dieses zu prüfen haben wir zunächst, der Gleichung

$C^{11}H^9O^2.COKO + 2C^2H^5J + KHO = C^{11}H^8(C^2H^5)O^2.CO(C^2H^5)O + 2KJ + H^2O$

entsprechend, 6,4 Grm. reines piperinsaures Kalium mit 7,8 Grm. Jodäthyl, 1,4 Grm. Kalihydrat und Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre so lange im Wasserbade erhitzt, bis in der Hitze vollständige Lösung erfolgt war. Beim Erkalten erstarrte die hell weingelbe Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Dieser wurde auf einem Filtrum mit etwas Alkohol ausgewaschen, abgepreſst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle waren nicht gleichartig und die darüberstehende Flüssigkeit besafs saure Reaction. Es wurde deshalb das Ganze, Krystalle und Mutterlauge, mit Wasser und kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und gelinde erwärmt, wobei ein Theil sich harzig zusammenballte, ein anderer gelöst wurde. Die Lösung gab mit Salzsäure einen fast farblosen Niederschlag, der sich durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften als reine Piperinsäure zu erkennen gab. Der ungelöst ge-

bliebene Theil wurde einigemal aus Alkohol umkrystallisirt, und so in grofsen, schwach gelblichen, durchsichtigen und prachtvoll glänzenden Blättern erhalten.

Die Analyse zeigte, dafs diese Verbindung Piperinsäureäther C^2H^5, $C^{12}H^9O^4$ und nicht Aethylpiperinsäureäther C^2H^5, $C^{14}H^{13}O^4$ war.

I. 0,2169 Grm. gaben 0,5384 CO^2 = 0,14684 C und 0,1069 H^2O = 0,01188 H.

II. 0,2809 Grm. gaben 0,6955 CO^2 = 0,1897 C und 0,1386 H^2O = 0,0154 H.

	Berechnet für C^2H^5, $C^{12}H^9O^4$		Gefunden			Berechnet für C^2H^5, $C^{14}H^{13}O^4$		
			I.	II.				
C^{14}	168	68,29	67,70	67,53	C^{16}	192	70,07
H^{14}	14	5,69	5,49	5,48	H^{18}	18	6,57
O^4	64	26,02	—	—	O^4	64	23,36
	246	100,00				274	100,00

Auch die Eigenschaften dieses Aethers stimmen mit den Angaben von v. Babo und Keller über den Piperinsäureäther gut überein; nur in Bezug auf den Schmelzpunkt fand wieder eine kleine Differenz statt. Unsere Verbindung schmolz bei 77 bis 78°, während v. Babo und Keller den Schmelzpunkt des Piperinsäureäthers bei 70 bis 72° fanden. Um jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir einen Theil unseres Aethers mit alkoholischem Kali zersetzt und so eine Säure erhalten, die Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Piperinsäure besafs.

Die Reaction war demnach so verlaufen, dafs die Hälfte des Jodäthyls sich mit dem piperinsauren Kalium in Piperinsäureäther und Jodkalium, die andere Hälfte aber sich mit dem alkoholischen Kali zersetzt hatte. Die freie Piperinsäure verdankt ihre Entstehung der nachträglichen Zersetzung eines Theiles des Anfangs gebildeten Aethers.

Dieser Versuch macht die Anwesenheit von Hydroxyl im piperinsauren Kalium sehr unwahrscheinlich.

Zu demselben Resultate führte ein anderer Versuch, der zum Zweck der Einführung von Säureradicalen in den Piperinsäureäther angestellt wurde. Reiner Piperinsäureäther löste sich in überschüssigem Chloracetyl in der Kälte leicht, aber ohne Entwickelung von Salzsäure, zu einer klaren, schwach gelblich-grünen Flüssigkeit. Bei gelindem Erwärmen destillirte das Chloracetyl ab und der Aether krystallisirte vollständig unverändert in Blättchen wieder aus. Auch nach einstündigem Erhitzen des Aethers mit überschüssigem Chloracetyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade waren nur Spuren von Salzsäure entstanden und die gröfste Menge des Aethers wurde unverändert wieder erhalten.

Wenngleich die negativen Ergebnisse dieser Versuche mit ziemlicher Gewifsheit beweisen, dafs in der Piperinsäure kein freies alkoholisches Hydroxyl enthalten ist, so konnte die Säure doch immerhin noch eine ähnliche Constitution wie z. B. die Anissäure haben und Hydroxylatome enthalten, deren Wasserstoffatome schon durch Alkoholradicale substituirt sind. In diesem Falle mufste die Piperinsäure nach Analogie ähnlich constituirter Säuren beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure die Jodverbindungen der Alkoholradicale liefern. Ein solcher Versuch ist schon von Foster ausgeführt worden; aber da Foster bei demselben einen ganz anderen Zweck — die Darstellung einer sauerstoffärmeren Säure — verfolgte, so konnte ihm möglicher Weise die Bildung eines flüchtigen Jodürs entgangen sein. Wir haben den Versuch deshalb wiederholt, aber wie wir denselben auch ausführten, ob wir Jodphosphor und wenig Wasser, oder reine Jodwasserstoffsäure von 1,5 spec. Gewicht anwandten, ob wir mit letzterer in Kolben, die mit einem Kühler verbunden, auf 100° oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzten: immer war das Resultat dem von Foster beschriebenen gleich und nie war eine Spur einer flüchtigen Jod-

verbindung entstanden. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren war die Piperinsäure vollständig zerstört, und in braune, in Wasser und freien Alkalien ganz unlösliche Stoffe verwandelt; aber als das Ganze mit vielem Wasser destillirt wurde, ging nur etwas freies Jod, aber keine Spur einer organischen Verbindung mit den Wasserdämpfen über.

Nach diesen Versuchen glauben wir uns zu dm Schlusse berechtigt, dafs die beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure aufser der Carboxylgruppe enthält, weder als Hydroxyl, noch als durch Alkoholradicale substituirtes Hydroxyl vorhanden sind, und dafs die Piperinsäure demnach nicht nur eine einbasische, sondern auch eine einatomige Säure ist.

III. *Oxydationsproducte der Piperinsäure.*

1. *Verhalten der Piperinsäure gegen Chromsäure.* — In ein erkaltetes Gemisch von 20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter und mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure wurden 2 Grm. reines piperinsaures Kalium eingetragen. Die Reaction trat schon in der Kälte ein unter Entwickelung von Kohlensäure, die bei ganz gelindem Erwärmen in Strömen entwich und eine Spur eines angenehm riechenden Körpers (vielleicht des nachher zu beschreibenden Piperonals) mit sich fortführte. Das Gemisch wurde einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler in gelindem Sieden gehalten, wobei indefs eine Einwirkung nicht mehr zu bemerken war, dann mit vielem Wasser versetzt und auf das vorige Volumen abdestillirt. Das Destillat reagirte neutral und war reines Wasser. Der Rückstand wurde mit Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und destillirt. Es blieb kein Rückstand. Das einzige nachweisbare Oxydationsproduct der Piperinsäure unter diesen Verhältnissen war Kohlensäure. Allein es konnte in der Chromlösung noch irgend eine in Wasser leicht lösliche, in

Aether aber unlösliche Verbindung enthalten sein. Bevor wir hierauf prüften, schien es uns angemessen zu sein, durch einen quantitativen Versuch die Menge der aus einer abgewogenen Quantität Piperinsäure gebildeten Kohlensäure zu bestimmen. Zu dieser Bestimmung diente ein gewöhnliches Kochfläschchen, welches mit einem dreifach-durchbohrten Kork verschlossen war. Durch zwei dieser Durchbohrungen gingen gerade Glasröhren bis fast auf den Boden des Gefäfses. Diese waren unten in eine ringförmig gebogene Haarröhre ausgezogen, um jedes Entweichen von Kohlensäurebläschen durch dieselben zu verhindern. Auf das obere herausragende Ende der einen dieser Glasröhren war mittelst eines Caoutchoucschlauches mit dicht schliefsendem Quetschhahn ein kleiner Trichter (zum Eingiefsen von Schwefelsäure) befestigt, während das obere Ende der anderen Glasröhre mit zwei U-förmigen, mit Kalihydrat gefüllten Röhren verbunden war, um die in den Apparat eintretende Luft von Kohlensäure zu befreien. Durch die dritte Durchbohrung des Korkes ging ein einfaches knieförmig gebogenes Rohr, welches die entwickelte Kohlensäure zuerst durch ein Gefäfs mit concentrirter Schwefelsäure, dann durch ein Chlorcalciumrohr und darauf in einen vorher gewogenen Kaliapparat führte. Der Kaliapparat war durch ein Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator verbunden, mittelst dessen während des Versuchs ein langsamer Luftstrom durch den ganzen Apparat hindurch gesogen wurde. In die kleine Kochflasche wurde das chromsaure Kalium und die erforderliche Menge Wasser gegeben, dann eine abgewogene Quantität reiner Piperinsäure mittelst eines kleinen Platinschiffchens eingetragen, die Kochflasche geschlossen, der Aspirator in Gang gesetzt und darauf durch den Trichter ganz allmälig die erforderliche Menge Schwefelsäure eingetragen. Die Reaction verlief fast vollständig, ohne dafs die Kochflasche erwärmt zu werden brauchte.

Erst als keine Einwirkung mehr bemerkbar war, wurde äufserst langsam bis zum beginnenden Sieden erhitzt, dann die Flamme entfernt, die Flüssigkeit in dem ununterbrochenen Luftstrom erkalten gelassen und schliefslich der Kaliapparat wieder gewogen.

0,4113 Grm. trockener reiner Piperinsäure gaben auf diese Weise behandelt 0,9614 CO^2 = 0,2622 C = 63,75 pC. C.

Die Piperinsäure $C^{12}H^{10}O^4$ enthält 66,05 pC. C.

Es wurde demnach der ganze Kohlenstoffgehalt der Piperinsäure bis auf 2,3 pC. in Form von Kohlensäure erhalten. Dadurch ist mit grofser Sicherheit bewiesen, dafs die Piperinsäure beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure als einzige Oxydationsproducte Kohlensäure und Wasser liefert. Dieses Resultat ist sehr auffallend, denn es dürften nur wenige complicirter zusammengesetzte organische Körper existiren, welche von einer so verdünnten Chromsäurelösung und bei so niedriger Temperatur so vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden.

2. *Verhalten der Piperinsäure gegen Uebermangansäure in neutraler Lösung.* — Fügt man zu einer Lösung von piperinsaurem Kalium eine Lösung von reinem krystallisirtem übermangansaurem Kalium, so wird jeder Tropfen des letzteren Reagens sofort unter Abscheidung von braunem Oxydhydrat entfärbt. Gleichzeitig bemerkt man, dafs die Flüssigkeit einen sehr angenehmen, dem des Cumarins ähnlichen Geruch annimmt, und wenn man nach einiger Zeit abdestillirt, geht dieser riechende Stoff mit den Wasserdämpfen leicht über und kann der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt er als ein rasch erstarrendes farbloses Oel zurück. Um diesen Körper in gröfserer Menge zu erhalten, mufste zunächst die Reaction, durch welche er entsteht, näher studirt und namentlich das quantitative Verhältnifs der beiden auf einander

wirkenden Stoffe festgestellt werden. Zu dem Zwecke wurden 20 Grm. piperinsaures Kalium in 500 CC. Wasser gelöst, allmälig eine Lösung von 10 Grm. übermangansaurem Kalium in 100 CC. Wasser hinzugesetzt und von der Flüssigkeit ungefähr 500 CC. abdestillirt. Das Wasser ging anfänglich milchig getrübt, nachher klar über und setzte nach 24stündigem Stehen grofse prachtvoll ausgebildete Krystalle ab. Zu dem Destillationsrückstand wurde von Neuem eine Lösung von 5 Grm. übermangansaurem Kalium gesetzt, wieder abdestillirt und dieselbe Operation so lange mit je 5 Grm. Mangansalz wiederholt, bis im Destillate nur noch Spuren des Körpers enthalten waren. Dazu waren im Ganzen 40 Grm. übermangansaures Kalium erforderlich. Der zuletzt erhaltene und vom Manganoxydhydrat abfiltrirte Destillationsrückstand war eine klare weingelbe Flüssigkeit von alkalischer Reaction. Sie enthielt keine Piperinsäure mehr, gab mit Salzsäure unter starker Kohlensäureentwickelung einen weifsen pulverigen Niederschlag einer neuen, bei 228° schmelzenden Säure, und enthielt aufserdem nur noch ansehnliche Mengen von Oxalsäure.

Die bei diesem Versuche erhaltenen Destillate wurden sorgfältig vor Staub geschützt und die daraus abgeschiedenen prachtvollen grofsen säulenförmigen Krystalle direct über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,1918 Grm. gaben 0,4509 CO^2 = 0,12297 C und 0,0687 H^2O = 0,00763 H.

II. 0,2085 Grm. gaben 0,4864 CO^2 = 0,13266 C und 0,0796 H^2O = 0,00884 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^6	96	64,00	64,11	63,68
H^6	6	4,00	3,98	4,24
O^3	48	32,00	—	—
	150	100,00.		

Dieser Verbindung, welcher wir den Namen „*Piperonal*“ geben, kommt demnach die empirische Formel $C^8H^6O^3$ zu. Der obige Versuch ergab, dafs bei der Reaction nur Piperonal, Kohlensäure und Oxalsäure entstehen, wenn wir von der kleinen Menge der schwer löslichen Säure abstrahiren, welche, wie nachher bewiesen werden soll, nur ein weiteres Oxydationsproduct des Piperonals ist. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Piperinsäure}}{C^{12}H^{10}O^4} + 8\,O = \underset{\text{Piperonal}}{C^8H^6O^3} + 2\,CO^2 + C^2H^2O^4 + H^2O,$$

oder richtiger

$$\underset{\text{piperins. Kalium}}{C^{12}H^9O^4K} + 4\,MnO^4K =$$

$$\underset{\text{Piperonal}}{C^8H^6O^3} + \underset{\text{oxals. Kalium}}{C^2O^4K^2} + \underset{\substack{\text{kohlens.}\\ \text{Kalium}}}{CO^3K^2} + \underset{\substack{\text{saures kohlens.}\\ \text{Kalium.}}}{CO^3HK} + H^2O + 2\,Mn^2O^3\,^*)$$

Nach der letzteren Gleichung sind zur Zersetzung von 1 Th. piperinsaurem Kalium 2,4 Th. übermangansaures Kalium erforderlich. Der obige Versuch ergab auf 1 Th. piperinsaures Kalium 2 Th. Mangansalz; aber es wurden dabei bis zuletzt, wenngleich nur sehr geringe Mengen von Piperonal erhalten.

Die geeignetste Methode, um das Piperonal in gröfseren Quantitäten darzustellen, ist folgende:

Man löst 1 Th. piperinsaures Kalium in 40 Th. heifsem Wasser und fügt unter beständigem Umrühren in langsamem Strome eine Lösung von 2 Th. krystallisirtem übermangansaurem Kalium in 40 Th. Wasser hinzu. Der entstehende schwarzbraune Brei läfst sich wegen des unvermeidlichen Stofsens und Ueberschäumens weder aus Glasgefäfsen noch

*) Das bei der Reaction erhaltene Manganoxyd löste sich in kalter Salzsäure leicht ohne Chlorentwickelung auf und war demnach Sesquioxydhydrat.

aus einer kupfernen Blase destilliren. Man bringt ihn deshalb heifs auf ein Seihtuch und wascht den Rückstand mit dem vier- bis fünffachen Volumen siedenden Wassers aus *). Die gesammte Flüssigkeit wird dann der Destillation unterworfen. Die ersten Destillate sind sehr reich an Piperonal. Sie gehen milchig über und scheiden häufig schon im Kühler Krystalle ab. Man läfst das in verschiedenen Portionen aufgefangene Destillat 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und filtrirt die abgeschiedenen grofsen Krystalle ab. Sie sind chemisch-reines Piperonal. Die wässerigen Mutterlaugen davon werden wiederholt mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläfst bei der Destillation im Wasserbade von 40 bis 50° noch eine ansehnliche Menge von Anfangs flüssigem, aber sehr bald krystallinisch erstarrendem Piperonal.

Das Piperonal krystallisirt aus Wasser in zolllangen und linienbreiten dünnen, stark glänzenden, völlig farblosen und durchsichtigen Krystallen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser (in ungefähr 500 bis 600 Th.), leichter löslich in heifsem Wasser und läfst sich aus letzterem umkrystallisiren. In kaltem Alkohol ist es leicht, in heifsem und in Aether in jedem Verhältnifs löslich. Aus sehr concentrirter, unter Wasser befindlicher ätherischer Lösung krystallisirt es allmälig in derben schiefwinkeligen Tafeln. Es riecht sehr angenehm, dem Cumarin sehr ähnlich, schmilzt genau bei 37° und siedet bei 263° ohne Zersetzung.

Das Piperonal besitzt den sehr scharf ausgeprägten Character eines Aldehyds. Bei weiterer Oxydation und beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert es eine um ein Sauer-

*) Es ist zu empfehlen, das Auswaschen sehr lange fortzusetzen und die letzten verdünnteren Waschflüssigkeiten nicht mehr auf Piperonal, sondern auf die nachher zu beschreibende Piperonylsäure zu verarbeiten.

stoffatom reichere Säure. Wasserstoff im Status nascendi verwandelt es in einen alkoholartigen Körper. Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung liefert es eine in Wasser schwerlösliche Base, und auch mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich leicht. Das *schwefligsaure Piperonal-Natrium* erhält man, wenn man Piperonal unter Wasser schmilzt und mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt. Nach wenig Augenblicken erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit weifsen perlmutterglänzenden Schüppchen, die vollständig das Aussehen des schwefligsauren Bittermandelöl-Natriums haben, wie dieses in Wasser und Alkohol wenig löslich sind, bei 100° unverändert bleiben und beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wieder unverändertes Piperonal liefern.

Das Piperonal ist ein merkwürdig beständiger Körper. Ziemlich concentrirte wässerige Natronlauge verändert es weder in der Kälte noch beim Erhitzen, und selbst bei der Destillation mit Natronlauge geht es unverändert mit den Wasserdämpfen über. Dadurch ist zugleich bewiesen, dafs das Piperonal kein Phenol-Hydroxyl enthält. Die beiden aufser der Gruppe CHO darin enthaltenen Sauerstoffatome sind augenscheinlich noch auf dieselbe Weise gebunden, wie in der Piperinsäure, und die Umwandlung der letzteren Säure in Piperonal ist vollkommen analog der Ueberführung von Zimmtsäure in Bittermandelöl bei Anwendung desselben Oxydationsmittels.

Das Auftreten eines cumarinartig riechenden Körpers beim Behandeln von Piperin oder Piperinsäure mit Oxydationsmitteln ist schon von verschiedenen Chemikern beobachtet worden, und v. Babo und Keller haben, wie es scheint, das Piperonal schon in ziemlich reinem Zustande unter Händen gehabt, aber mit dem Cumarin verwechselt.

Piperonylsäure, $C^8H^6O^4$. — Mit diesem Namen bezeichnen wir die Säure, welche zu dem Piperonal in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zum Bittermandelöl. Sie entsteht, wie bereits oben erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung von Piperonal, und kann aus dem Destillationsrückstand durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Aus reinem Piperonal erhält man sie leicht, wenn man zu der erwärmten wässerigen Lösung so lange eine Lösung von übermangansaurem Kalium hinzusetzt, bis der characteristische Geruch verschwunden ist, dann filtrirt, eindampft und mit Salzsäure fällt. Sie bildet sich ferner beim Kochen von Piperonal mit alkoholischem Kali. Zu einer alkoholischen Piperonallösung wurde festes Kalihydrat gesetzt und die Flüssigkeit einige Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Wasserbade in gelindem Sieden gehalten, dann von der stark gebräunten Lösung der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt, von einem abgeschiedenen harzartigen Körper abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es schied sich eine gelb gefärbte Säure ab, welche nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol dieselben Eigenschaften wie die durch Oxydation erhaltene Säure besafs. Zur Darstellung von Piperonylsäure eignet sich die letztere Methode indessen weniger, als die durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium. Nach der Analogie mit dem Bittermandelöl hätte das Piperonal mit alkoholischem Kali neben der Säure auch einen Alkohol liefern müssen. Es gelang uns nicht, diesen zu isoliren. Wahrscheinlich war das Erhitzen zu lange fortgesetzt und der anfänglich entstandene Alkohol wieder zerstört worden.

Aus den Lösungen ihrer Salze wird die Piperonylsäure als ein weifses, kaum krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer

löslich. Auch in kaltem Alkohol und in Aether löst sie sich nicht beträchtlich; in siedendem Alkohol ist sie reichlicher löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sehr kleinen, aus Alkohol in gröfseren nadelförmigen Krystallen. Am Schönsten und Reinsten erhält man sie durch Sublimation zwischen Uhrgläsern. Dabei setzt sie sich auf der Papierschicht in grofsen, derben, völlig farblosen spiegelnden Krystallen ab, die dem Anschein nach monokline Prismen mit schiefer Endfläche sind. Die reine, mehrmals sublimirte Säure schmilzt genau und ohne sich im Geringsten zu färben bei 227°,5 bis 228°,5. Die nur aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei derselben Temperatur, färbt sich dabei aber gelb. Sie sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunktes, und wenn sie rein ist, ganz ohne Zersetzung.

I. 0,2916 Grm. der sublimirten Säure gaben 0,615 CO^2 = 0,16773 C und 0,0939 H^2O = 0,01043 H.

II. 0,2599 Grm. gaben 0,549 CO^2 = 0,14973 C und 0,0827 H^2O = 0,00919 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C^8	96	57,83	57,53	57,61
H^6	6	3,61	3,58	3,54
O^4	64	38,56	—	—
	166	100,00.		

Die Piperonylsäure ist einbasisch.

Piperonylsaures Calcium, $(C^8H^5O^4)^2Ca + 3H^2O$, wurde durch Kochen der freien Säure mit Wasser und Kalkspathpulver bis zur neutralen Reaction dargestellt. Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisirt in hübschen, meist büschelig vereinigten, farblosen, seideglänzenden Nadeln oder Blättchen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und seines ausgezeichneten Krystallisationsvermögens eignet es sich sehr gut zur Reinigung der Säure.

0,3952 Grm. des lufttrockenen und nachher noch durch 18stündiges Stehen über Schwefelsäure völlig getrockneten Salzes verloren bei 135° 0,0491 H^2O und gaben 0,0527 CaO = 0,03764 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2\,(C^8H^5O^4)$	330	77,83	—
Ca	40	9,43	9,52
$3\,H^2O$	54	12,74	12,42
	424	100,00.	

Piperonylsaures Baryum, $(C^8H^5O^4)^2Ba + H^2O$. — Wurde wie das Calciumsalz dargestellt. Es krystallisirt aus siedendem Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten glänzenden Prismen.

I. 0,402 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0,015 H^2O.

II. 0.3754 Grm. des bei 140° entwässerten Salzes gaben 0,187 $BaSO^4$ = 0,10995 Ba.

	Berechnet		Gefunden
			I.
$(C^8H^5O^4)^2Ba$	467	96,29	—
H^2O	18	3,71	3,73
	485	100,00.	

	Berechnet		Gefunden
			II.
$2\,(C^8H^5O^4)$	330	70,67	—
Ba	137	29,33	29,29
	467	100,00.	

Piperonylsaures Kalium. — Wurde durch genaues Ausfällen des gelösten Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kalium und Verdunsten des Filtrates dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. In kaltem Alkohol ist es wenig, in siedendem leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen harten farblosen Prismen, die meistens zu warzenartigen Aggregaten vereinigt sind. Aus Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisirt es in kleinen unansehnlichen Nadeln oder Spiefsen.

Piperonylsaures Silber, $C^8H^5O^4Ag$, fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Kaliumsalzes als körnig-krystallinischer Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser etwas, in heifsem leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in grofsen schmalen farblosen Blättchen. Am Lichte und beim Kochen mit Wasser wird es nicht verändert.

0,2544 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen 0,1005 Ag.

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^5O^4$	165	60,44	—
Ag	108	39,56	39,50
	273	100,00.	

Piperonylsaures Zink. — Krystallisirt aus einer mit Zinkvitriol versetzten Lösung des Kaliumsalzes nach einigen Tagen in grofsen farblosen Spiefsen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Piperonylsaures Magnesium und *Mangan* sind in Wasser löslich.

In der verdünnten Lösung des piperonylsauren Kaliums bewirkt Eisenchlorid einen hell zimmtbraunen Niederschlag, Quecksilberchlorid und salpetersaures Blei erzeugen weifse Fällungen, von denen die erstere in siedendem Wasser etwas löslich, die letztere aber darin und auch in Essigsäure ganz unlöslich ist. Sehr characteristisch ist die Reaction mit Kupfersalzen. Fügt man zu der kalten Lösung eines piperonylsauren Salzes Kupfervitriollösung, so entsteht ein sehr schön grüner Niederschlag mit einem schwachen Stich in's Bläuliche. Erwärmt man diesen in der Flüssigkeit oder auch nach dem Abfiltriren mit Wasser, so löst er sich nicht, verändert aber plötzlich seine Farbe und wird schwach bläulich, fast farblos.

Bei der Destillation mit überschüssigem Aetzkalk verkohlt die Piperonylsäure fast vollständig und liefert nur Wasser

und eine sehr geringe Spur eines flüchtigen, in Alkalien löslichen Körpers.

Gegen eine Mischung von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure verhält sie sich ähnlich, wie die Piperinsäure. Selbst die harten, durch Sublimation erhaltenen Krystalle werden beim Erwärmen in wenigen Minuten vollständig unter stürmischer Kohlensäureentwickelung oxydirt. Die Lösung scheidet bei längerem Stehen Nichts ab, giebt mit Wasser versetzt und destillirt ein sehr schwach saures Destillat (wie es scheint von einer Spur gebildeter Essigsäure), und Aether entzieht ihr beim Schütteln keine organische Verbindung. Sehr wahrscheinlich wird demnach die Piperonylsäure, ebenso wie die Piperinsäure, bei dieser Behandlung vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Verdünnte Salpetersäure (Säure von 1,4 spec. Gewicht mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt) oxydirt die Piperonylsäure beim Erwärmen gleichfalls rasch unter Kohlensäureentwickelung. Nach dem Erkalten scheidet sich Nichts ab und in der Flüssigkeit läfst sich dann eine kleine Menge von Oxalsäure nachweisen.

Die Piperonylsäure ist ein Mittelglied zwischen der Piperinsäure und Protocatechusäure :

$C^{12}H^{10}O^4$	$C^8H^6O^4$	$C^7H^6O^4$
Piperinsäure	Piperonylsäure	Protocatechusäure.

Sie ist isomerisch mit der Phtalsäure, Iso- und Terephtalsäure, hat aber, da sie einbasisch ist, jedenfalls eine ganz andere Constitution, als diese Säuren, und steht, wie aus ihrem Verhalten bei der Oxydation hervorzugehen scheint, auch in gar keiner näheren Beziehung zu ihnen.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Piperonylsäure und Piperonal. — Natriumamalgam wirkt auf eine wässerige Lösung von piperonylsaurem Kalium nur äufserst langsam ein. Nach achttägiger Berührung mit über-

schüssigem 5procentigem Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgendem fünfstündigem Erwärmen im Wasserbade war bei Weitem die gröfste Menge der Säure unverändert geblieben, und nur ein sehr kleiner Theil in eine in Aether und in heifsem Wasser leicht lösliche und daraus in farblosen durchsichtigen Tafeln krystallisirende Säure übergegangen, welche wir bis jetzt nicht in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge erhalten haben. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung desselben färbt sich beim Verdunsten roth und giebt mit Eisenchlorid eine ziemlich intensive bräunlichrothe Färbung, aber keinen Niederschlag. Durch dieses Verhalten characterisirt sich die Säure als eine Hydroxysäure.

Leichter wirkt Natriumamalgam auf das Piperonal ein. Läfst man eine wässerig-alkoholische Lösung desselben mit Natriumamalgam mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich ein weifser pulveriger Niederschlag ab. Dieser ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, selbst in siedendem sehr schwer löslich, und krystallisirt daraus in sehr schwach gelblichen, sternförmig gruppirten, glänzenden harten Nadeln, die bei 202° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche sehr nahezu für die Formel $C^8H^8O^3$ pafsten. Concentrirte wässerige Kalilauge ist selbst bei Siedehitze ohne Wirkung auf diese Verbindung. Chloracetyl löst sie nicht auf, verwandelt sie aber in der Kälte langsam in einen farblosen krystallisirenden Aether.

Aus dem Filtrat von diesem Körper scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine andere Verbindung als weifser flockiger Niederschlag ab. Diese ist in Alkohol, namentlich in erwärmtem, sehr leicht löslich, und krystallisirt daraus in Büscheln von langen farblosen weichen Nadeln, welche bei 135° schmelzen. Chloracetyl löst sie in der Kälte leicht auf und aus dieser Lösung scheiden sich nach 24stündigem Stehen

prachtvolle grofse farblose Prismen ab, die sich bei 150° schwach gelb färben, bei 198° schmelzen und sich bei dieser Temperatur unter Gasentwickelung in ein gelbes dickflüssiges, nicht wieder erstarrendes Oel verwandeln.

Wird aus der Flüssigkeit, welche von diesem zweiten Körper abfiltrirt, ist etwa ein Fünftel abdestillirt, um den meisten Alkohol zu entfernen, und der Rückstand dann mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser einen Körper auf, welcher nach dem Abdestilliren des Aethers als eine fast farblose, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit zurückbleibt. Dieser Körper liefert bei der Destillation unter Abscheidung von Kohle viel Piperonal, dessen Erstarren durch eine beigemengte Verunreinigung verhindert wurde.

Wird endlich die mit Aether ganz erschöpfte alkalische Flüssigkeit angesäuert und von Neuem mit Aether geschüttelt, so hinterläfst letzterer eine bräunlich gefärbte halbflüssige Masse, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Phenols besitzt, sich in freien Alkalien auflöst und aus dieser Lösung durch Säuren, selbst durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird.

Wir werden über diese Reductionsproducte in einer zweiten Abhandlung ausführlicher berichten. Sehr wahrscheinlich werden sie wichtige Aufschlüsse über die Constitution dieser ganzen Gruppe von Verbindungen gaben.

3. *Verhalten der Piperinsäure gegen Salpetersäure.* — Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die Piperinsäure ein. Versetzt man eine heifse verdünnte Lösung von piperinsaurem Kalium mit $^1/_3$ ihres Volumens Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, so tritt eine sehr stürmische Reaction ein. Unter Aufschäumen entweichen rothe Dämpfe und es scheidet sich ein rother lockerer amorpher Körper aus, der in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol nur spurenweise löslich ist. Kohlensaure Alkalien lösen ihn

ebenfalls nicht; die Flüssigkeit nimmt nur eine schwach gelbe Farbe an. In Kalilauge löst er sich zu einer braunen Flüssigkeit, die sehr rasch dunkeler wird. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird er ganz gelöst. Dabei tritt unverkennbar Geruch nach Blausäure auf und in der Lösung ist nachher eine ansehnliche Menge Oxalsäure enthalten. Zahlreiche Versuche, Aufschlufs über die Natur dieses rothen Körpers zu erhalten, ergaben kein Resultat.

Die von diesem rothen Körper heifs abfiltrirte Lösung besafs den sehr angenehmen Geruch des Piperonals, und als wir sie mit Aether verdunsteten und den Rückstand mit Wasser destillirten, ging eine farblose Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit erstarrte, dann bei 38° wieder schmolz und unzweifelhaft Piperonal war. — Bei Wiederholung dieses Versuches in nahezu derselben Weise wurde anstatt des Piperonals eine andere Verbindung erhalten, die bei der Destillation mit den Wasserdämpfen sich schon im Kühlrohr in schön gelben Krystallnadeln verdichtete. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle, die sehr wahrscheinlich eine Nitroverbindung des Piperonals waren, lag bei 138 bis 139°. Das Piperonal sowohl, wie diese letztere Verbindung trat aber nur in äufserst geringen Quantitäten auf.

Wir haben noch in mannigfaltig modificirter Weise Salpetersäure auf die Piperinsäure einwirken lassen, halten es aber für überflüssig, diese Versuche, die bestimmte Resultate nicht ergeben haben, hier zu beschreiben.

IV. *Einwirkung von Brom auf die Piperinsäure.*

Da die Piperinsäure sich nach den Versuchen von Foster direct mit zwei Wasserstoffatomen zu Hydropiperinsäure verbindet, so war es wahrscheinlich, dafs sie sich auch direct mit Brom vereinigen würde. Bei unseren ersten Versuchen in dieser Richtung wurde eine abgewogene Menge von

Piperinsäure in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem Brei zerrieben und dann unter beständigem Zusammenreiben das Brom hinzugesetzt. Letzteres verschwand rasch, ohne dafs eine besondere Einwirkung bemerkbar war. Bei Anwendung gleicher Molecule Piperinsäure und Brom war der gröfste Theil der Säure unverändert geblieben, und selbst als auf 1 Mol. Piperinsäure beträchtlich mehr als 2 Mol. Brom angewandt waren, liefs sich aus dem Product noch eine ansehnliche Menge von unangegriffener Piperinsäure wieder gewinnen. In allen Fällen wurde das Product auf ein Filtrum gebracht, mit etwas Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die unangegriffen gebliebene Piperinsäure aus und in der Lösung blieb ein neutraler harziger Stoff, der in Wasser und kohlensauren Alkalien sehr wenig löslich war und auf keine Weise in einem Zustande erhalten werden konnte, der ihn als chemisches Individuum characterisirte. Als wir aber dieses Harz mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium erwärmten, bemerkten wir, dafs sich mit den Wässerdämpfen ein krystallisirender Körper verflüchtigte, und als darauf die ganze Menge des Harzes mit kohlensaurem Natrium und viel Wasser der Destillation unterworfen wurde, erfüllte sich die Kühlröhre mit vollkommen farblosen langen nadelförmigen Krystallen. Durch wiederholte Erneuerung des Wassers und zeitweiligen Zusatz von etwas Soda konnte die gröfste Menge des Harzes in diese schön krystallisirende Verbindung übergeführt werden. Dieselbe ist übrigens nicht präformirt in dem Harz enthalten, sondern bildet sich erst beim Kochen mit der Sodalösung, denn man erhält sie nicht, wenn man das Harz für sich mit Wasser destillirt. Die Darstellung dieser Verbindung ist aufserordentlich leicht und man erhält sie jedesmal in ansehnlicher Menge, wenn man auf die oben beschriebene Weise 1 Mol. Piperinsäure mit 2 bis 3 Mol. Brom zusam-

menbringt, das Product in heifsem Alkohol löst, nach dem Erkalten die abgeschiedene Piperinsäure abfiltrirt, darauf den Alkohol verdunstet und den harzigen Rückstand mit kohlensaurem Natrium und Wasser so lange destillirt, bis sich im Kühlrohr keine Krystalle mehr verdichten. Die so erhaltene Verbindung ist nahezu rein. Um sie vollständiger zu reinigen kann man sie nochmals mit Wasser destilliren oder aus siedendem Alkohol oder Benzol umkrystallisiren.

Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C^8H^5BrO^3$. Sie ist demnach *Monobrompiperonal.*

I. 0,2337 Grm. gaben 0,3601 CO^2 = 0,09821 C, und 0,0476 H^2O = 0,00529 H.

II. 0,1095 Grm. gaben 0,1698 CO^2 = 0,04631 C, und 0,0241 H^2O = 0,00268 H.

III. 0,4176 Grm. gaben 0,4819 CO^2 = 0,13143 C, und 0,063 H^2O = 0,007 H.

IV. 0,2113 Grm. gaben 0,1729 AgBr = 0,07357 Br.

V. 0,2048 Grm. gaben 0,1687 AgBr = 0,07178 Br.

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^8	96	41,92	42,02	42,29	41,40	—	—
H^5	5	2,18	2,26	2,45	2,20	—	—
Br	80	34,93	—	—	—	34,83	35,05
O^3	48	20,97	—	—	—	—	—
	229	100,00.					

Das Monobrompiperonal ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, biegsamen, völlig farblosen und glänzenden Nadeln. Aus siedendem Benzol, worin es leicht löslich ist, wurde es in harten Tafeln erhalten. Es schmilzt bei 129° zu einer farblosen Flüssigkeit, erstarrt wieder krystallinisch und verflüchtigt sich schon bei 70° merklich. Mit den Wasserdämpfen ist die reine Verbindung so leicht flüchtig, dafs sich enge Kühlröhren in sehr kurzer Zeit verstopfen.

Beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure unter guter Abkühlung von aufsen, löst sich das Monobrompiperonal leicht zu einer rothen Flüssigkeit, welche in Wasser gegossen eine gelbe Nitrobromverbindung abscheidet. Diese krystallisirt aus Alkohol in langen, spröden, goldgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie schwach. In kohlensaurem Natrium ist sie unlöslich, giebt aber beim Kochen damit, ohne sich merklich zu verändern, eine sehr intensiv blutrothe Lösung, welche durch Salzsäure ohne Abscheidung eines Niederschlags wieder entfärbt wird.

Dafs die als Monobrompiperonal bezeichnete Verbindung ein wirkliches Substitutionsproduct des oben beschriebenen Piperonals ist, haben wir durch die Umwandlung derselben in Piperonal und Piperonylsäure bewiesen. Zu dem Zwecke brachten wir eine wässerig-alkoholische Lösung der reinen Bromverbindung mit Natriumamalgam zusammen, liefsen dieses mehrere Tage einwirken und unterstützten die Einwirkung ab und zu durch gelindes Erwärmen. Dann wurde der Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine Flüssigkeit zurück, welche weder bei längerem Stehen, noch bei der Destillation mit Wasser Krystalle lieferte. Das reine Piperonal giebt, wie oben erwähnt, beim Behandeln mit Natriumamalgam eine eben solche Flüssigkeit. In der Meinung, dafs sie Piperonal verunreinigt durch einen wasserstoffreicheren Körper sei, übergossen wir einen Theil des aus der Bromverbindung erhaltenen Oeles mit Wasser, fügten wenig übermangansaures Kalium hinzu und destillirten. Jetzt ging reines, sofort krystallisirendes und bei 36° wieder schmelzendes Piperonal über. Ein anderer Theil des Oeles wurde mit mehr übermangansaurem Kalium versetzt und dadurch eine Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der Piperonylsäure besafs.

Das Monobrompiperonal hatte sich aus der Piperinsäure augenscheinlich durch gleichzeitige Substitution und Oxydation gebildet. Um den Oxydationsprocefs möglichst auszuschliefsen, liefsen wir das Brom bei Abwesenheit von Wasser auf die Piperinsäure einwirken. Wir vertheilten eine abgewogene Menge Piperinsäure in Aether und setzten unter Umrühren so lange Brom in kleinen Mengen hinzu, bis vollständige Lösung erfolgte. Dazu waren auf 1 Mol. Piperinsäure genau 2 Mol. Brom erforderlich. Erwärmung fand dabei kaum statt. Die dunkel-weingelbe Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten des Aethers eine gelbe schmierige Masse, die ein Gemenge von mehreren sauren und neutralen Körpern war. Wir haben uns lange Zeit abgemüht, daraus gut characterisirte Verbindungen abzuscheiden, und haben auch mehrmals krystallisirende Körper unter Händen gehabt, aber diese waren so unbeständig, dafs sie beim Reinigen durch Umkrystallisiren sich zersetzten. Nur als wir den Rückstand von der ätherischen Lösung nach dem Auskneten mit Wasser in kaltem Alkohol lösten, von dem Ungelösten abfiltrirten, den Alkohol bei einer Temperatur von etwa 20° verdunsteten und den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium behandelten, blieb eine Verbindung ungelöst, die nach wiederholtem Lösen in Alkohol in guten Krystallen erhalten wurde. Sie hatte die Zusammensetzung $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ und war identisch mit einem Körper, den wir auf andere Weise in gröfserer Menge erhielten (siehe unten).

Da die Versuche, das directe Product der Einwirkung von Brom auf die Piperinsäure darzustellen, kein Resultat ergeben hatten, versuchten wir schliefslich noch, die Substanz, welche uns bei der Destillation mit Sodalösung das Monobrompiperonal geliefert hatte, in reinem Zustande darzustellen. Nach einer Reihe vergeblicher Versuche gelangten wir end-

lich auf folgende Weise zum Ziele. 8 Grm. Piperinsäure werden in 150 CC. Wasser durch Schütteln in einem Stöpselcylinder vertheilt, dann auf einmal eine Lösung von 25 Grm. Brom (4 Mol. auf 1 Mol. Piperinsäure) in etwa 50 Grm. Aether zugesetzt und stark umgeschüttelt. Die Piperinsäure löst sich sofort und sinkt mit dem Aether als eine schwere rothgefärbte klare Lösung zu Boden. Jetzt fügt man, um rasch das überschüssige Brom und die Bromwasserstoffsäure zu entfernen, 350 CC. einer bei ungefähr 10° gesättigten Sodalösung hinzu und schüttelt wieder stark. Die Flüssigkeit entfärbt sich, der Aether geht nach oben, und nach wenig Augenblicken bilden sich in der wässerigen Lösung, besonders an der Grenze zwischen ihr und dem Aether, zahlreiche kleine, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Der sich an der Oberfläche der wässerigen Lösung ansammelnde Krystallbrei wird mit der ätherischen Lösung, in welcher ein weiter unten zu beschreibender Körper gelöst ist, möglichst rasch abgehoben, auf ein Filtrum gebracht, mit Aether ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus 8 Grm. Piperinsäure erhält man zwischen 6 und 7 Grm. dieses krystallinischen Körpers. Derselbe ist aber noch nicht rein, und um ihn umkrystallisiren zu können mufs zunächst jede Spur von anhängendem kohlensaurem Natrium sorgfältig entfernt werden, weil dieses in der Wärme ihn zersetzt. Man zerreibt die oberflächlich getrocknete Masse deshalb mit etwas kaltem Wasser, filtrirt, wascht mit Wasser, trocknet wieder bei gewöhnlicher Temperatur, löst in absolutem Alkohol und krystallisirt die nach längerem Stehen und freiwilligem Verdunsten erhaltenen Krystalle noch einige Male abwechselnd aus ziemlich verdünntem und aus absolutem Alkohol um.

Die so gereinigte Verbindung krystallisirt aus heifsem Alkohol in völlig farblosen, sehr regelmäfsig ausgebildeten

sechsseitigen Tafeln, bei freiwilligem Verdunsten zuweilen in gut ausgebildeten Rhomboëdern, aus heifsem Wasser in farblosen Blättchen. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heifsem Wasser ziemlich leicht, in heifsem Alkohol fast in jedem Verhältnifs löslich, in Aether unlöslich. Bei 80° färben sich die Krystalle gelblich, bei 127° schmelzen sie, aber schon bei 128° zersetzen sie sich unter Aufsieden und hinterlassen eine braune, amorphe, theerige Masse. Von Kalilauge wird die Verbindung unter Zersetzung gelöst; Säuren scheiden aus dieser Lösung einen Körper mit ganz anderen Eigenschaften ab. Bei der Destillation mit einer verdünnten Sodalösung verwandelt sie sich in Monobrompiperonal. In der rückständigen Flüssigkeit ist viel Bromnatrium, aber weder Oxalsäure noch Essigsäure enthalten.

Die Analyse dieser Verbindung war mit manchen Schwierigkeiten verbunden, weil die anscheinend ganz trockene Substanz neben Schwefelsäure langsam an Gewicht abnahm und dann während des Wägens fortwährend wieder schwerer wurde. Ein Trocknen bei erhöhter Temperatur war wegen der Zersetzbarkeit der Substanz nicht thunlich. Die folgenden Analysen wurden mit Substanzen ausgeführt, welche so lange über Schwefelsäure gestanden hatten, bis nach ferneren 24 Stunden keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar war. Um die Gewichtszunahme während des Wägens zu verhindern, war das Platinschiffchen mit der Substanz in ein leichtes, mit Glasstöpsel dicht verschliefsbares Röhrchen gesetzt, welches beim Herausnehmen aus dem Exsiccator sofort geschlossen wurde.

I. 0,3131 Grm. gaben 0,2722 C = 0,07424 C, und 0,0518 H^2O = 0,00576 H.

II. 0,3187 Grm. gaben 0,2779 C = 0,07579 C, und 0,0542 H^2O = 0,00602 H.

III. 0,3299 Grm. gaben 0,4122 AgBr = 0,1754 Br.

IV. 0,4258 Grm. gaben 0,5269 AgBr = 0,22417 Br.

Nach den Resultaten dieser Analysen stehen C, H, Br und O in dem durch die Formel $C^8H^5BrO^2$ ausgedrückten Verhältnifs. Das Moleculargewicht ist aber natürlich ein höheres, wahrscheinlich $C^9H^9Br^3O^6$ oder $C^{12}H^{10}Br^4O^8$. Bei dem hohen Moleculargewicht bewirken aber einige Wasserstoffatome mehr oder weniger nur eine geringe Differenz in der procentischen Zusammensetzung, und wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmt die Formel $C^{12}H^{10}Br^4O^8$ am Besten mit den gefundenen Zahlen überein :

	Berechnet		Gefunden					Berechnet	
			I.	II.	III.	IV.			
C^{12}	144	23,92	23,71	23,78	—	—	C^9	108	23,84
H^{10}	10	1,66	1,84	1,89	—	—	H^9	9	1,98
Br^4	320	53,15	—	—	53,17	52,65	Br^3	240	52,98
O^8	128	21,27	—	—	—	—	O^6	96	21,20
	602	100,00						453	100,00.

Eine Formel mit C^{12} ist indefs unwahrscheinlich, weil die Verbindung, die sich in einer Lösung von überschüssigem kohlensaurem Natrium in freiem Zustande abscheidet, jedenfalls keine Säure ist, und man nicht einsieht, was aus der Gruppe COHO der Piperinsäure geworden ist. Auch läfst sich die Umwandlung einer Verbindung $C^{12}H^{10}Br^4O^8$ in Monobrompiperonal $C^8H^5BrO^3$, die so sehr leicht erfolgt, nicht durch eine Gleichung ausdrücken, während bei Annahme der Formel $C^9H^9Br^3O^6$ diese Zersetzung nach der Gleichung

$$C^9H^9Br^3O^6 = C^8H^5BrO^3 + CO^2 + H^2O + 2\,HBr$$

erfolgen kann.

Wie bereits erwähnt ist diese Bromverbindung aber nicht das einzige aus der Piperinsäure bei der oben beschriebenen Behandlung entstehende Product. Ein davon verschiedener Körper bleibt beim Abfiltriren und Waschen mit Aether in diesem gelöst und scheidet sich beim Verdunsten des Aethers in kleinen farblosen Krystallnadeln ab, während ein braunes schmieriges Harz gelöst bleibt. Von der krystallinischen Verbindung wurde ungefähr $^1/_4$ vom Gewicht der angewandten

Piperinsäure erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde sie gereinigt. Sie krystallisirt in völlig farblosen, kurzen dicken Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, wenngleich nicht sehr leicht, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter (in ungefähr 60 Th.) in siedendem Alkohol. Ueber 80° färbt sie sich gelb; sie schmilzt bei 135 bis 136°,5 und bleibt dann beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur durchsichtig und harzartig.

Zur Analyse wurden die Krystalle so lange auf 75 bis 80° erwärmt, bis das Gewicht constant blieb.

I. 0,2483 Grm. gaben 0,3474 CO^2 = 0,09475 C, und 0,0468 H^2O = 0,0052 H.

II. 0,1958 Grm. gaben 0,2752 CO^2 = 0,07505 C, und 0,0368 H^2O = 0,00409 H.

III. 0,3106 Grm. gaben 0,4355 CO^2 = 0,11877 C, und 0,0605 H^2O = 0,00672 H.

IV. 0,2034 Grm. gaben 0,198 AgBr = 0,08426 Br.

V. 0,2597 Grm. gaben 0,2539 AgBr = 0,10804 Br.

VI. 0,4106 Grm. gaben 0,3967 AgBr = 0,16881 Br.

Trotzdem, dafs die Resultate dieser sechs Analysen, die mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, fast vollständig unter sich übereinstimmen, läfst sich aus ihnen keine wahrscheinliche Formel berechnen. Am Besten passen sich den gefundenen Zahlen die beiden Formeln $C^{12}H^8Br^2O^4$ und $C^{12}H^{10}Br^2O^4$ an.

Berechnet			Gefunden						Berechnet		
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
C^{12}	144	38,30	38,16	38,33	38,24	—	—	—	C^{12}	144	38,10
H^8	8	2,13	2,09	2,09	2,16	—	—	—	H^{10}	10	2,64*)
Br^2	160	42,55	—	—	—	41,43	41,60	41,11	Br^2	160	42,33
O^4	64	17,02	—	—	—	—	—	—	O^4	64	16,93
	376	100,00								378.	

*) Dafs der Wasserstoff constant zu niedrig gefunden ist, darauf können wir kein grofses Gewicht legen, weil der vordere, das metallische Kupfer enthaltende Theil der Verbrennungsröhre nur sehr schwach erwärmt wurde.

Nach der ersteren Formel wäre die Verbindung Dibrompiperinsäure, nach der zweiten ein der Hydropiperinsäure entsprechendes Additionsproduct. Beide Annahmen sind gleich unwahrscheinlich, weil die Verbindung keine Säure ist. Concentrirte Kalilauge läfst sie in der Kälte ganz unverändert. Erwärmt man damit aber nur ganz gelinde, so tritt eine sehr merkwürdige Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich roth, scheidet ein rothes Oel ab und entwickelt den characteristischen Geruch des Piperonals. Fügt man jetzt etwas Wasser hinzu und destillirt, so geht das abgeschiedene Oel leicht und ganz farblos mit den Wässerdämpfen über und erstarrt augenblicklich in der Vorlage. Es ist chemisch-reines Piperonal. In der rückständigen alkalischen Flüssigkeit ist neben Bromkalium ein braunes Harz enthalten, welches durch Säuren gefällt wird.

Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium erleidet die Bromverbindung dieselbe Zersetzung. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich reines Piperonal, und aus der rückständigen Flüssigkeit, die weniger dunkel gefärbt ist, als bei Anwendung von freiem Alkali, fällt Salzsäure eine braune amorphe Substanz.

Wir betrachten das Studium dieser merkwürdigen Bromverbindungen noch nicht als abgeschlossen und werden später darauf zurückkommen.

V. *Verhalten der Hydropiperinsäure gegen Oxydationsmittel und gegen Brom.*

Die Hydropiperinsäure wurde auf die von Foster angegebene Weise dargestellt. Die Angaben dieses Chemikers haben wir fast sämmtlich bestätigt gefunden; nur den Schmelzpunkt der mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Säure fanden wir ein wenig höher, nämlich bei 70°,5 bis 71°,5. Foster

giebt 63 bis 64° an. Etwas über 200° zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen.

Die Hydropiperinsäure verhält sich gegen Reagentien ganz ähnlich der Piperinsäure. Von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird sie fast mit derselben Leichtigkeit vollständig verbrannt. Aufser Kohlensäure liefs sich nur etwas Essigsäure als Oxydationsproduct nachweisen.

Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure entstand neben sehr viel Oxalsäure die von Foster beobachtete halbflüssige Nitrosäure.

Uebermangansaures Kalium oxydirt die Hydropiperinsäure zu Piperonal. Die Reaction verläuft aber weniger glatt, als bei der Piperinsäure und es treten Nebenproducte auf. 4 Grm. Hydropiperinsäure wurden mit kohlensaurem Natrium genau neutralisirt und mit einer Lösung von 2 Grm. übermangansaurem Kalium versetzt. Es erfolgte rasch Reduction des letzteren Salzes und bei der Destillation ging mit den Wasserdämpfen viel Piperonal, jedoch in nicht so vollständig reinem Zustande wie bei Anwendung von Piperinsäure, über. Das direct erhaltene Product schmolz zwischen 34 und 40°. Aus dem vom Manganoxyd abfiltrirten Destillationsrückstand schied Salzsäure einen schwarzen, harzig-klebrigen Niederschlag ab.

Auch gegen Brom verhält sich die Hydropiperinsäure fast genau so, wie die Piperinsäure. Als bei Gegenwart von Wasser 1 Mol. Hydropiperinsäure (20 Grm.) mit 2 Mol. Brom (32 Grm.) zusammengerieben wurde, enthielt die gebildete teigig-bröckliche Masse noch ziemlich viel unveränderte Hydropiperinsäure, und daneben eine nicht saure, aus Alkohol krystallisirende, aber sehr schwer zu reinigende Verbindung.

Die beschriebenen Versuche genügen noch nicht, um sich ein Bild von der Constitution der Piperinsäure zu entwerfen. Sie zeigen aber sehr klar, dafs das Band, mit welchem die einzelnen Atome zu dem Piperinsäuremolecul verbunden sind, ein sehr loses ist. Sehr merkwürdig ist die Bildung von Piperonal und Körpern, die zu demselben in einfacher Beziehung stehen, bei der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien. Auch über die Art der Bindung der beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure und die Piperonylsäure aufserhalb der Gruppe COHO und das Piperonal aufserhalb der Gruppe CHO enthalten, geben unsere Versuche noch keinen sicheren Aufschlufs. Wir vermuthen, dafs sie in ähnlicher Weise wie im Chinon gebunden sind, dafs dem Piperonal eine der beiden Formeln

$$C^6H^3\begin{cases}O^2\\CH^2CHO\end{cases} \quad \text{oder} \quad C^6H^3\begin{cases}O^2\\CH^2\\CHO\end{cases}$$

zukommt, und dafs die Hydropiperinsäure in derselben Beziehung zur Piperinsäure steht, wie das Hydrochinon zum Chinon. Wir haben uns durch einen vorläufigen Versuch überzeugt, dafs eine wässerige Lösung von schwefliger Säure bei 100° auf das Piperonal einwirkt. Das Studium der Reductionsproducte des Piperonals, mit welchem wir jetzt beschäftigt sind, wird sehr wahrscheinlich Licht auf die Constitution aller dieser Körper werfen.

Göttingen, April 1869.

Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheerkreosot;

von *S. Marasse.*

Das bei der trockenen Destillation des Buchenholzes entstehende saure Theeröl, dem sein Entdecker Reichenbach*) den Namen Kreosot gab, ist zuletzt von v. Gorup-Besanez**) ausführlich untersucht worden. Dieser Chemiker, der sich zu seinen Untersuchungen eines Materials bediente, welches der „Verein chemischer Fabriken" in Mainz in den Handel bringt, hat gefunden, dafs der zwischen 199 und 208° siedende Theil des rheinischen Kreosots mehr Kohlenstoff enthält als das Guajacol, dafs aber beim Behandeln mit Kalihydrat daraus Guajacol erhalten wird. Er zieht daraus den Schlufs, dafs das Kreosot eine ätherartige Verbindung des Guajacols enthalte, und sagt darüber Folgendes:

„Das aus Holztheer bereitete rheinische Kreosot ist nicht identisch mit dem mährischen aus Blansko stammenden, steht aber zu demselben in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung. Es verhält sich nämlich zu ihm wie ein Gemenge von viel propionsaurem und wenig buttersaurem Aethyl zu einem solchen von viel buttersaurem und sehr wenig propionsaurem Aethyl. Beide Sorten des Kreosots enthalten Verbindungen der Homologen: Guajacol $C_7H_8O_2$ und Kreosol $C_8H_{10}O_2$, mit noch unbekannten sauerstofffreien Radicalen, so dafs das rheinische Kreosot im Wesentlichen eine Guajacolverbindung mit einer geringen Menge der Kreosolverbindung, das mährische eine Kreosolverbindung mit wenig der Guajacolver-

*) Schweiggers's Journal LXVI, 301 u. 314.

**) Diese Annalen CXLIII, 129, woselbst auch die Geschichte des Kreosots mitgetheilt ist.

bindung ist. Guajacol und Kreosol sind aber auch die Hauptbestandtheile des bei der trockenen Destillation des Guajacharzes übergehenden Oels, mit dem Unterschiede jedoch, dafs sie in letzterem wohl als solche vorhanden sind, während im Kreosot ein Atom Wasserstoff des Guajacols und des Kreosols durch ein unbekanntes sauerstofffreies Radical vertreten zu sein scheint, so dafs man es gewissermafsen als Gemenge von zusammengesetzten Aethern dieser letztgenannten Verbindungen betrachten könnte — —." „Hlasiwetz hat die Vermuthung ausgesprochen, das ein Atom Wasserstoff im mährischen Kreosot vertretende Radical möge das dem Phenyl homologe C_9H_{11} sein. Die Zusammensetzung des gereinigten rheinischen Kreosots läfst sich aber weder mit dieser, noch mit der Voraussetzung in Einklang bringen, das fragliche Radical sei hier das nächst niedere homologe C_8H_9; wohl aber erhält man der Zusammensetzung des Kreosots sich sehr nähernde Zahlen, wenn man darin das Radical C_3H_5 annimmt."

Aus dem hier Angeführten geht hervor, dafs v. Gorup-Besanez sich den zwischen 199 und 208° siedenden Theil des rheinischen Kreosots als Allyläther des Guajacols gedacht hat; da er nun beim Behandeln des Kreosots mit alkoholischer Kalilösung das Kaliumsalz des Guajacols erhielt, so mufs er angenommen haben, dafs beim Behandeln des Kreosots mit Kalihydrat Allylalkohol oder eine ähnliche Verbindung frei wird. Abgesehen davon, dafs für das Vorkommen eines Körpers aus der fetten Gruppe im Kreosot in den bisher bekannt gewordenen Arbeiten keine Belege vorkommen, und dafs die Aether phenolartiger Substanzen — und eine solche Substanz ist Guajacol unbestritten — von Kalilösung nicht zersetzt werden, so spricht gegen die Ansicht von v. Gorup-Besanez der Umstand, dafs er selbst das rheinische Kreosot Behufs seiner Reinigung mehrmals abwechselnd mit Kali

und Salzsäure behandelt hat, ohne dafs die empirische Zusammensetzung des Kreosots sich irgend erheblich geändert hätte.

Mufs man nach diesen Betrachtungen von der Ansicht des Herrn v. Gorup-Besanez über die Constitution des Kreosots abgehen, so wirft sich die Frage auf, aus welchen Gründen die bei der Elementaranalyse des Kreosots gefundenen Zahlen so erheblich von denjenigen abweichen, die sich für die Zusammensetzung des Guajacols und des Kreosols berechnen :

Gefunden von v. Gorup-Besanez, Mittel aus sieben Analysen		Berechnet für Guajacol		Berechnet für Kreosol	
C	72,14	C	67,74	C	69,58
H	7,16	H	6,45	H	7,24
O	20,70	O	25,81	O	23,18
	100,00		100,00		100,00.

Die einfachste Beantwortung dieser Frage bietet die Annahme, das Kreosot sei ein Gemenge von Guajacol und Kreosol mit anderen, kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren Körpern, die bei derselben Temperatur sieden, wie das Guajacol und das Kreosol.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben nun ergeben, dafs neben Guajacol und Kreosol im rheinischen Buchenkreosot Phenylalkohol und seine Homologen vorkommen, und in der That berechnen sich dieselben Zahlen, wie sie v. Gorup-Besanez fand, für ein Gemenge von gleichen Theilen Guajacol (Siedepunkt 200°) und Cresylalkohol (Siedepunkt 205°) :

Berechnet für ein Gemenge aus gleichen Theilen :

C	72,41
H	6,90
O	20,69
	100,00.

Das Material, dessen ich mich bei meinen Untersuchungen bediente, war aus derselben Fabrik bezogen, wie dasjenige, welches v. Gorup-Besanez untersuchte (Verein für chemische Industrie, Dietze u. Comp., Mainz); es war wasserklar, etwas dickflüssig und von höherem specifischem Gewicht wie Wasser, in Alkalilauge vollständig, in Wasser sehr wenig löslich. Der zunächst zur Untersuchung angewandte Theil wurde wiederholt durch fractionirte Destillation bei 200 bis 203° gereinigt. Bei dieser Temperatur siedet der gröfsere Theil des angewandten Materials. Ebenso wie v. Gorup-Besanez beobachtete ich, dafs schon unter 199° ein Theil des Kreosots, gemischt mit Wasserdämpfen, übergeht, und dafs der letzte Rest desselben zwischen 216 und 220° siedet. Stets blieb ein gelber dickflüssiger Rückstand beim Destilliren, so dafs man annehmen mufs, das Kreosot sei nicht ohne partielle Zersetzung destillirbar.

Das Kreosot besitzt einen starken unangenehmen Geruch, der lange an Kleidern und Haaren haften bleibt.

Mit concentrirter Salzsäure geschüttelt färbt sich das Kreosot bei Luftabschlufs schön roth, bei Zutritt der Luft dunkelbraun oder schwarz.

Untersuchung des unter 199° siedenden Kreosots.

Wie erwähnt, geht ein geringer Theil des rheinischen Kreosots gemischt mit Wasserdämpfen zwischen 160 und 199° über. Anfänglich glaubte ich den Grund für diese niedrigere Siedetemperatur ausschliefslich in dem beigemengten Wasser suchen zu müssen; nachdem ich aber in dem zwischen 200 und 203° siedenden Theil des Kreosots das Vorkommen von Cresylalkohol nachgewiesen hatte, lag die Vermuthung nahe, dafs in dem niedriger siedenden Kreosot auch Phenylalkohol, das Anfangsglied der Phenolreihe, vorkomme. Im Folgenden theile ich daher, ehe ich meine um-

fassenderen Versuche über den zwischen 200 und 203° siedenden Theil des Kreosots beschreibe, die Resultate mit, welche die Untersuchung des unter 199° siedenden Theiles ergab.

Das unter 199° übergegangene Kreosot wurde über Chlorcalcium entwässert, von diesem abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach sechszehnmaligem Fractioniren gelang es mir, ein Product zu isoliren, welches alsbald erstarrte und die characteristischen Nadeln des Phenylalkohols zeigte; der Siedepunkt dieses Products lag constant bei 183 bis 184°. Aus dem zwischen 184 und 199° siedenden Theil gelang es mir nach der von Hugo Müller angegebenen Methode, — durch partielles Sättigen mit Natronlauge, Verdünnen mit Wasser, Trennen der wässerigen Lösung von dem ungelösten Oel, Fällen mit Salzsäure und nochmaliges Fractioniren — eine weitere Menge von reinem, schön krystallisirtem Phenylalkohol zu erhalten.

Um das Product zu entwässern ist es rathsam, dasselbe mit reinem geschmolzenem Chlorcalcium im zugeschmolzenen Rohr auf 100° zu erhitzen.

Der gereinigte Phenylalkohol, dessen Siedepunkt ich wie schon angegeben bei 183 bis 184° beobachtete, wurde mit Kupferoxyd verbrannt und ergab folgende Zahlen:

I. 0,2488 Grm. Substanz gaben 0,6824 CO_2, entsprechend 0,18611 C, und 0,1489 H_2O, entsprechend 0,01654 H.

II. 0,2226 Grm. Substanz gaben 0,6230 CO_2, entsprechend 0,1699 C, und 0,1394 H_2O, entsprechend 0,0154 H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	76,59	76,33	76,32
H_6	6	6,38	6,78	6,91
O	16	17,03	—	—
	94	100,00.		

Das zwischen 200 und 203° übergehende Kreosot.

Der gröfsere Theil des angewandten Materials ging, wie schon erwähnt, zwischen 200 und 203° über.

Das mehrmals durch fractionirte Destillation gereinigte Kreosot von dem angegebenen Siedepunkt ergab bei der mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennung folgende Zahlen:

0,2379 Grm. Substanz gaben 0,6386 CO_2, entsprechend 0,1741 C, und 0,1525 H_2O, entsprechend 0,0169 H,

oder in Procenten ausgedrückt:

C	73,20
H	7,10
O	19,70
	100,00.

Es stimmen die hier gefundenen Zahlen ziemlich mit den von v. Gorup-Besanez angegebenen überein.

Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze auf Kreosot vom Siedepunkt 200 bis 203°.

Kreosot vom angegebenen Siedepunkt wurde aus einer Retorte über Zinkstaub destillirt, der sich in einer weiten Porcellanröhre auf dem Verbrennungsofen befand, und kaum bis zur beginnenden Rothgluth des unteren Theils der Röhre erhitzt war *). Das Destillat, durch empyreumatisches Oel verunreinigt und mit unzersetztem Kreosot gemengt, wurde mit Kalilauge geschüttelt, um das unzersetzte Kreosot wegzunehmen, hierauf mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen. Nach mehrmaligem Fractioniren gelingt es, die Flüssigkeit in zwei Theile zu zerlegen, von

*) Erhitzt man stärker, so bildet sich ein *sauerstoffhaltiger* krystallinischer Körper, dessen nähere Untersuchung ich mir vorbehalte.

denen der eine zwischen 110 und 112°, der andere bei 150 bis 155° siedet.

Der erstere Körper, von völlig wasserklarer Farbe und angenehmem benzolartigem Geruch, wurde mit Kupferoxyd verbrannt und ergab folgende Zahlen:

0,2671 Grm. Substanz gaben 0,8952 CO_2, entsprechend 0,2441 C, und 0,2087 H_2O, entsprechend 0,0232 H.

Seiner Zusammensetzung und seinem Siedepunkt nach erweist sich der gefundene Kohlenwasserstoff als Toluol, welches bei 111° siedet.

	Berechnet für Toluol		Gefunden
C_7	84	91,30	91,38
H_8	8	8,70	8,69
	92	100,00	100,00.

Die Einwirkung von Zinkstaub, der zuerst von Baeyer *) als Reagens in die organische Chemie eingeführt wurde, ist genau bekannt. Man weifs, dafs dieses Reagens auf aromatische Substanzen reducirend wirkt, indem es die Hydroxylgruppe (den Wasserrest OH) fortnimmt, und die entstandene Lücke durch Wasserstoff ersetzt.

Das gefundene Toluol kann daher nur aus einem Hydroxyltoluol: $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$ entstanden sein; dieſs ist aber Cresylalkohol **). Die Annahme, das Toluol befände sich als solches im Kreosot, wird aufser der grofsen Siedepunktsdifferenz durch die vollständige Löslichkeit des Kreosots in Alkalilauge widerlegt.

*) Berichte d. Berliner Academ., 1866, S. 527 [diese Ann. CXL, 295].

**) Dafs das gefundene Toluol nicht einem vielfachen Hydroxylsubstitutionsproduct, z. B. Homobrenzcatechin, seine Entstehung verdankt, beweisen die weiter unten mitgetheilten anderweitigen Reactionen auf Kreosot.

Der bei 150 bis 155° siedende Körper erwies sich als Anisol; er war wasserklar, von nicht unangenehmem Geruch und gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen:

0,2270 Grm. Substanz gaben 0,6423 CO_2, entsprechend 0,1752 C, und 0,1632 H_2O, entsprechend 0,0181 H.

	Berechnet für Anisol		Gefunden
C_7	84	77,78	77,17
H_8	8	7,41	7,99
O	16	14,81	—
	108	100,00.	

War das Anisol nicht als solches im Kreosot vorhanden, und dagegen spricht wiederum seine Unlöslichkeit in Kalilauge, so mufs es aus einer Hydroxylverbindung des Anisols entstanden sein: $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$. Diese Zusammensetzung hat aber Guajacol. Letzteres erweist sich demnach als saurer Methyläther des Brenzcatechins: $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Dafs das Guajacol nicht vollständig reducirt wurde, beruht offenbar auf dem Umstande, dafs das eine Sauerstoffatom durch die Methylgruppe, welche an Stelle eines Hydroxylwasserstoffs getreten war, vor der reducirenden Wirkung des Zinkstaubes geschützt wurde.

Eine Bestätigung der Annahme, dafs Zinkstaub auf die Methoxylgruppe (OCH_3) nicht einwirkt, verdanke ich einer Mittheilung des Herrn Dr. Graebe. Derselbe liefs Anisol über erhitzten Zinkstaub destilliren, ohne dafs dasselbe angegriffen worden wäre.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Kreosot (Siedepunkt 200 bis 203°).

Kreosot wurde zu Kalihydrat gefügt, welches mit etwas Wasser befeuchtet war, und das Ganze in einer Silberschale

längere Zeit über freiem Feuer erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Product in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt.

Die Flüssigkeit, aus der sich einzelne ölige Tropfen abschieden, wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, der Aether abdestillirt, und die zurückbleibende ölige Masse nach dem Entwässern über Chlorcalcium wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen. Es gelang mir, zwei Theile abzusondern, von denen der eine bei 200 bis 203° siedet, während der andere erst bei 240 bis 245° überging.

Das erstere Destillat blieb auch nach dem Erkalten flüssig; der höher siedende Theil hingegen erstarrte zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche in Wasser leicht löslich, ja zerfliefslich war, und sich allen ihren Eigenschaften nach als Brenzcatechin characterisirte.

Ich habe um so eher eine Elementaranalyse dieses Körpers unterlassen zu dürfen geglaubt, als schon von Probst*) die Entstehung von Brenzcatechin bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf rheinisches Kreosot nachgewiesen wurde.

Der bei 200 bis 203° siedende Theil des gewonnenen Productes wurde der Elementaranalyse unterworfen und lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2388 Grm. Substanz gaben 0,6498 CO_2, entsprechend 0,1772 C, und 0,1595 H_2O, entsprechend 0,01743 H.

II. 0,2728 Grm. Substanz gaben 0,7642 CO_2, entsprechend 0,20855 C, und 0,1872 H_2O, entsprechend 0,0208 H.

Die Formel des Cresylalkohols verlangt folgende Zahlen:

*) Probst, Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, III, 280.

	Berechnet für Cresylalkohol		Gefunden I.	Gefunden II.
C_7	84	77,78	75,8	76,45
H_8	8	7,41	7,57	7,72
O	16	14,81	—	—
	108	100,00.		

Es beweisen zwar die hier gefundenen Zahlen, für sich betrachtet, noch nicht absolut, dafs die untersuchte Substanz Cresylalkohol war; allein ich habe geglaubt, dieselben *neben* den *anderen* Beweismitteln für die Anwesenheit von Cresylalkohol im Kreosot anführen zu dürfen. Es scheint nach den gefundenen Zahlen, dafs durch schmelzendes Kalihydrat nicht alles Guajacol in Brenzcatechin übergeführt wurde, und bei der Gleichheit der Siedetemperatur ist eine Trennung des ersteren vom Cresylalkohol durch fractionirte Destillation nicht möglich.

Einwirkung von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure auf Kreosot vom Siedepunkt 200 bis 203°.

In der über den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung veröffentlichten vorläufigen Notiz *) gab ich an, dafs Salzsäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck das rheinische Kreosot in Chlormethyl, Brenzcatechin und Cresylalkohol zerlegt; ich habe mich seitdem überzeugt, dafs die Zerlegung vollständiger durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure gelingt. Wird Kreosot vom angegebenen Siedepunkt mit einem Aequivalent Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° etwa 16 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, so findet die erwähnte Zersetzung vollständig statt. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich wenig Druck; der Inhalt derselben, sowohl die wässerige als die

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., Berlin, Jahrg. I, S. 99.

auf ihr schwimmende ölige Schicht, sind tief violettroth gefärbt. Es rührt diese Färbung wahrscheinlich von der Bildung einer Spur Rosolsäure her.

Der ölige, oben schwimmende Theil des Röhreninhaltes wird abgegossen, mehrmals mit Wasser gewaschen, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron geschüttelt, um abgeschiedenes Jod zu absorbiren, und nach abermaligem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Da schon v. Gorup-Besanez, und vor ihm Hugo Müller die Bildung von Brenzcatechin und Jodmethyl bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Kreosot nachgewiesen haben, so habe ich die bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kreosot entstehenden Producte von dem Siedepunkt des Jodmethyls und dem des Brenzcatechins nicht näher untersucht, besonders da ihre physikalischen Eigenschaften keinen Zweifel über ihre Identität mit Jodmethyl, resp. Brenzcatechin zuliefsen.

Der nach mehrmals wiederholter Destillation zwischen 201 und 203° siedende Theil, eine wasserklare, etwas dickflüssige Masse von nicht sehr starkem phenolartigem Geruch, wurde mit Kupferoxyd verbrannt, und dann durch das Verbrennungsrohr Sauerstoff geleitet *).

*) Entgegen der allgemeinen Annahme, dafs schwerverbrennliche Substanzen besser mit chromsaurem Blei verbrannt werden, habe ich gefunden, dafs mit dieser Sauerstoffquelle eine vollständige Verbrennung des Cresylalkohols — auch wenn man später Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr leitet — unmöglich ist. Ich habe eine grofse Anzahl von Analysen von Cresylalkohol mit chromsaurem Blei versucht und stets zu wenig Kohlensäure erhalten, während der gefundene Wasserstoff mit der Rechnung ziemlich gut übereinstimmte. Ich erkläre dieſs daraus, dafs ein Theil des chromsauren Blei's vollständig zu metallischem Blei reducirt wird, und dann einen Theil der verkohlten Substanz einschliefst.

Ich erhielt folgende Zahlen :

I. 0,2456 Grm. Substanz gaben 0,7016 CO_2, entsprechend 0,1913 C, und 0,1763 H_2O, entsprechend 0,0196 H.

II. 0,2517 Grm. Substanz gaben 0,7128 CO_2, entsprechend 0,1944 C, und 0,1756 H_2O, entsprechend 0,0195 H.

III. 0,2582 Grm. Substanz gaben 0,7378 CO_2, entsprechend 0,2012 C, und 0,1821 H_2O, entsprechend 0,0203 H.

Die Formel des Cresylalkohols verlangt folgende Zahlen :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	77,78	77,55	77,19	77,92
H_8	8	7,41	7,94	7,75	7,82
O	16	14,81	—	—	—
	108	100,00.			

Die Einwirkung nicht zu concentrirter Jodwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck ist genau bekannt : sie läfst unmittelbar mit dem Benzolkern zusammenhängende, nicht zu complicirte Seitenketten unangegriffen, während sie alle Seitenketten, die erst durch die Brücke eines Sauerstoffatoms mit dem Benzolkern zusammenhängen, wegnimmt und durch Wasserstoff ersetzt *).

Da nun bei der beschriebenen Einwirkung sich Brenzcatechin und Jodmethyl bildeten, so können diese beiden Substanzen nur aus einem Körper von der rationellen Formel $C_6H_4\{^{OH}_{OCH_3}$ entstanden sein. Es kann nämlich im Kreosot nur der saure Methyläther des Brenzcatechins enthalten sein, da der neutrale Methyläther dieses Körpers in Alkalilauge unlöslich ist.

Der unter den Producten der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Kreosot nachgewiesene Cresylalkohol mufs als

*) Die von Berthelot ausgeführte Reduction aromatischer Substanzen durch Jodwasserstoff findet erst bei einer Temperatur von 280° und bei Anwendung von rauchender Jodwasserstoffsäure statt.

solcher im Kreosot vorhanden gewesen sein; denn wäre er aus einem Methyläther des Cresylalkohols entstanden, so würde das Kreosot nicht vollständig in Alkalilauge löslich sein, denn das Cresylanisol $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CH_3\end{cases}$ ist, wie ich mich durch eigene Untersuchung überzeugt habe, eben so wenig wie das Anisol des Phenylalkohols in Alkalilauge löslich.

Um allen Zweifel über die Richtigkeit der Annahme, der erhaltene Cresylalkohol sei als solcher im Kreosot vorhanden, zu heben, habe ich Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° auf Brenzcatechin längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 150° einwirken lassen. Es ist nämlich für diesen speciellen Fall die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure noch nicht experimentell festgestellt, und es wäre immerhin der Einwand denkbar, dafs durch die Einwirkung des genannten Reagens auf Homobrenzcatechin $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$, welches auch in dem bei 200 bis 203° siedenden Theil des Kreosots spurenweise vorkommen kann, ein Wasserrest (OH) durch Wasserstoff ersetzt werde, und dafs dieser partiellen Reduction der gefundene Cresylalkohol seine Entstehung verdanke. Wäre diefs der Fall, so müfste auch Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ bei der Einwirkung von Jodwasserstoff unter den oben angegebenen Bedingungen theilweise reducirt werden, und Phenylalkohol $C_6H_5(OH)$ entstehen.

Es fand sich aber beim Oeffnen der Röhren, in welchen Brenzcatechin mit Jodwasserstoff erhitzt war, keine Spur von Phenylalkohol in denselben, auch hatte keine Jodabscheidung stattgefunden, so dafs die Annahme, gewöhnliche Jodwasserstoffsäure sei bei nicht zu hohen Temperaturen (150°) auch auf Homobrenzcatechin ohne Einwirkung, wohl als berechtigt angesehen werden darf.

Nachdem ich durch die oben beschriebenen Versuche das Vorkommen von Cresylalkohol im rheinischen Kreosot nachgewiesen habe, habe ich versucht, die Constitution dieses Cresylalkohols festzustellen. Das Verfahren, welches ich zu diesem Zwecke einschlug, bestand darin, dafs ich aus dem Kreosot die Methyläther der darin enthaltenen Verbindungen darstellte, daraus das Anisol des Cresylalkohols durch fractionirte Destillation isolirte, und dasselbe oxydirte. Die hierbei entstehende Säure mufste mich über die Natur des gefundenen Cresylalkohols aufklären.

Darstellung des Methyläthers des Cresylalkohols und des neutralen Methyläthers des Brenzcatechins.

Wenn sich gegen die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche zur Isolirung des im Kreosot vorkommenden Cresylalkohols noch irgend welche Zweifel erheben könnten, weil sie auf theilweise complicirten Reactionen beruhen, so ist der im Folgenden angeführte Nachweis des Cresylalkohols unanfechtbar, da er auf einer der einfachsten und seit geraumer Zeit in die organische Chemie aufgenommenen Reactionen beruht. Der Methyläther des Cresylalkohols, dessen Darstellung ich im Nächstfolgenden beschreibe, *kann* nur aus Cresylalkohol entstanden sein.

Zur Darstellung der Aether wurde Kreosot vom Siedepunkt 200 bis 203° im zugeschmolzenen Rohr mit äquivalenten Mengen Kalihydrat und Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt; die Röhren zeigten beim Oeffnen wenig Druck. Aufser abgeschiedenem Jodkalium bestand der Röhreninhalt aus zwei Schichten : einer wässerigen und einer öligen. Die ölige Schicht, mehrmals mit Natronlauge geschüttelt, um unangegriffenes Kreosot zu entfernen, wurde nach dem Auswaschen mit Wasser über Chlorcalcium, zuletzt über etwas Natrium,

getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit liefs sich hierbei in zwei Theile zerlegen : einen bei 174° siedenden, und einen bei 205 bis 206° siedenden.

Der bei 174° siedende Theil, eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von anisolartigem Geruch, wurde mit Kupferoxyd verbrannt und ergab folgende Zahlen :

I. 0,2387 Grm. Substanz gaben 0,6829 CO_2, entsprechend 0,1863 C, und 0,1765 H_2O, entsprechend 0,0195 H.

II. 0,2330 Grm. Substanz gaben 0,6684 CO_2, entsprechend 0,1823 C, und 0,1724 H_2O, entsprechend 0,01915 H.

Die Formel des Methyläthers des Cresylalkohols $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases}$ verlangt folgende Zahlen :

	Berechnet für Cresylanisol		Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	96	78,68	78,02	78,24
H_{10}	10	8,19	8,17	8,21
O	16	13,13	—	—
	122	100,00.		

Das Cresylanisol wurde mit Eisessig und chromsaurem Kali oxydirt. Es entstand hierbei eine in kaltem Wasser wenig, leicht in heifsem Wasser lösliche Säure, welche in langen Nadeln krystallisirte. Den Schmelzpunkt der durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mehrfach gereinigten Säure fand ich bei 175°; es lassen die physikalischen Eigenschaften keinen Zweifel, dafs die fragliche Säure Anissäure ist. Dieselbe Anissäure erhielt Körner *) bei der Oxydation eines künstlich aus Toluidin dargestellten Cresylanisols, und Graebe und Borgmann **) bei der Oxydation von Cresylanisol, welches aus Cresylalkohol aus Steinkohlenther dargestellt war. Es ist hierdurch entschieden, dafs der im

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 326.

**) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Berlin.

Buchenholztheer enthaltene Cresylalkohol identisch ist sowohl mit dem aus Toluidin dargestellten, als auch mit dem aus Steinkohlentheer gewonnenen Cresylalkohol, da alle drei zur Parareihe gehören.

Der bei 205 bis 206° siedende Theil, wasserklar, von schwachem Geruch, und ausgezeichnet durch die Fähigkeit, sehr leicht krystallisirende Nitrosubstitutionsproducte zu geben, erwies sich als neutraler Methyläther des Brenzcatechins.

Ich habe denselben Körper noch aus reinem Guajacol, welches ich auf die von Hlasiwetz und von Gorup-Besanez angegebene Weise gewann, dargestellt, indem ich Guajacol-Kalium im zugeschmolzenen Rohr der Einwirkung von Jodmethyl aussetzte. Nach dem Schütteln mit Natronlauge, Auswaschen und Trocknen erhielt ich eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche constant bei 205 bis 206° überging und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen gab :

I. 0,2320 Grm. Substanz gaben 0,5946 CO_2, entsprechend 0,1621 C, und 0,1572 H_2O, entsprechend 0,0174 H.

II. 0,2330 Grm. Substanz gaben 0,5940 CO_2, entsprechend 0,1620 C, und 0,1581 H_2O, entsprechend 0,0175 H.

	Berechnet für neutralen Methyläther d. Brenzcatechins		Gefunden	
			I.	II.
C_8	96	69,57	69,87	69,53
H_{10}	10	7,25	7,52	7,53
O_2	32	23,18	—	—
	138	100,00.		

Der Siedepunkt des eben beschriebenen Körpers, welchen ich, wie angegeben, bei 205 bis 206° beobachtete, zeigt eine bemerkenswerthe Anomalie im Verhältnifs zu den Siedepunkten des Brenzcatechins und des Guajacols. Brenzcatechin siedet bei 245°, Guajacol bei 200°; man sollte erwarten, dafs der neutrale Methyläther des Brenzcatechins

noch niedriger sieden würde, wie der saure Methyläther (das Guajacol).

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kreosot vom Siedepunkt 217 bis 220°.

Kreosot vom angegebenen Siedepunkt wurde mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure erhitzt. Ich wandte, nachdem ich gefunden hatte, dafs sich das höher siedende Kreosot beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr leicht verharzt, einen Kolben mit zuerst aufsteigendem und darauf gesenktem Kühler an. Um das sehr lästige Stofsen des Kolbeninhalts beim Erhitzen zu vermeiden, welches dadurch hervorgerufen wird, dafs die schwerere Jodwasserstoffsäure früher siedet, als das oben schwimmende Kreosot, stellte ich in den Kolben einen Glasstab, oder ein unten zugeschmolzenes Rohr mit breiter Basis.

Beim Erhitzen ging zuerst Jodmethyl über, hierauf Wasser und verdünnte Jodwasserstoffsäure. Von Zeit zu Zeit wurden neue Quantitäten Jodwasserstoffsäure hinzugefügt, und so lange erhitzt, bis kein Jodmethyl mehr entwich, und ein in den Destillationsapparat eingeschaltetes Thermometer eine constante Temperatur von 127° anzeigte.

Die im Kolben zurückgebliebene Masse wurde mit Wasser gewaschen, um überschüssig angewandte Jodwasserstoffsäure zu entfernen; das freie Jod, welches sich bei der Reaction in kleiner Menge gebildet hatte, wurde durch Behandeln mit unterschwefligsaurem Natron und nochmaliges Auswaschen entfernt, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde das Product der fractionirten Destillation unterworfen.

Es ist diese Operation mit ziemlich bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, weil neben dem gesuchten Phlorylalkohol vom Siedepunkt 220° in der Masse noch Cresylalkohol, Brenzcatechin und Homobrenzcatechin vorkommen. Es ist

nämlich, wenn man mit nur einigermafsen bedeutenden Mengen von Material arbeitet, fast unmöglich, das Kreosot vom Siedepunkt 217 bis 220° ganz frei von niedriger siedenden Homologen zu erhalten; es kommen also in diesem Destillat, wie ich oben gezeigt habe, Cresylalkohol und Guajacol vor, welch letzteres durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure in Brenzcatechin und Jodmethyl zerfällt. Der Siedepunkt des Phlorylalkohols liegt zwischen dem Siedepunkt des Cresylalkohols und demjenigen des Brenzcatechins, und deshalb bedarf es einer sehr oft wiederholten und genau ausgeführten fractionirten Destillation, um den Phlorylalkohol von beiden Verunreinigungen zu befreien.

Um das Product möglichst vollständig zu entwässern, was mit Chlorcalcium nicht ganz gelingt, habe ich zuletzt, indem ich einen Theil meiner Substanz opferte, über etwas Natrium destillirt.

Das gefundene Product vom Siedepunkt 219 bis 220°, eine wasserklare ölige Flüssigkeit, welche am Tageslicht nach einiger Zeit eine röthliche Farbe annahm, wurde mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt *), und ergab folgende Zahlen :

I. 0,2134 Grm. gaben 0,6103 CO_2, entsprechend 0,1664 C, und 0,1658 H_2O, entsprechend 0,0184 H.

II. 0,2125 Grm. gaben 0,6099 CO_2, entsprechend 0,1664 C, und 0,1610 H_2O, entsprechend 0,0178 H.

III. 0,2404 Grm. Substanz gaben 0,6859 CO_2, entsprechend 0,18886 C.

*) Der Phlorylalkohol ist noch schwerer verbrennlich, als der Cresylalkohol, er erfordert ein sehr langes Ueberleiten von Sauerstoff bei starker Glühhitze. Beim Abwägen mufs man sich eines ganz offenen Gefäfses bedienen, um später dem Sauerstoff freien Zutritt zu der gebildeten Kohle zu verschaffen.

	Berechnet für Phlorylalkohol		Gefunden I.	II.	III.
C_8	96	78,68	78,00	78,13	78,56
H_{10}	10	8,19	8,63	8,32	—
O	16	13,13	—	—	—
	142	100,00.			

Nachdem ich im Vorstehenden das Vorkommen von Phenylalkohol, Cresylalkohol und Phlorylalkohol im rheinischen Kreosot nachgewiesen, so wie die Constitution des Cresylalkohols festgestellt habe, wende ich mich zur Besprechung der von v. Gorup-Besanez aus dem Kreosot dargestellten Verbindungen. Der genannte Chemiker erhielt diese Körper bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Kreosot.

In seiner ersten Abhandlung über das Buchenkreosot stellte v. Gorup-Besanez *) auf Grund seiner Analysen für den bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf mährisches Kreosot entstehenden Körper, das Hexachlorxylon, wie er es damals nannte, die Formel auf :

$$C_{13}H_6Cl_6O_3.$$

Es war Gerhardt**), der auf Grund der von v. Gorup-Besanez gefundenen Zahlen dem Hexachlorxylon die Formel gab : $C_8H_4Cl_4O_2$.

In seiner letzten Abhandlung über das rheinische Kreosot adoptirt v. Gorup-Besanez diese Aenderung. Er nennt das frühere Hexachlorxylon nunmehr Tetrachlorkreoson, und die neuerdings aus dem rheinischen Kreosot dargestellte Verbindung, der er auf Grund seiner Analysen die Formel $C_7H_4Cl_4O_2$ giebt, Tetrachlorguajacon. Schon der diesen

*) Diese Annalen LXXXVI, 223.

**) Gerhardt, Traité de Chimie org. T. III, p. 23.

das Gemenge als ein höher gechlortes Product erscheinen lasse.

Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Guajacol.

Das Guajacol wurde im Wesentlichen nach der von Hlasiwetz*) gegebenen Vorschrift zur Isolirung des Kreosols dargestellt, deren sich auch v. Gorup-Besanez bei der Bereitung des Guajacols bediente.

Kreosot wurde mit dem gleichen Volumen Aether gemischt und concentrirte alkoholische Kalilösung im Ueberschufs hinzugegeben. Die Masse erwärmte sich hierbei so stark, dafs der Aether in's Sieden gerieth. Die so dargestellten Kalisalze der im Kreosot vorhandenen Verbindungen prefste ich zuerst durch Leinwand, und dann im Schraubstock zwischen Fliefspapier. Das erhaltene Product wurde aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis es schneeweifs geworden war. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde nun das Guajacol abgeschieden; es stellt ein ziemlich dickflüssiges röthliches Oel dar von sehr angenehmem vanilleartigem Geruch und etwas gröfserem specifischem Gewicht als Wasser, Eigenschaften, die mit den von v. Gorup-Besanez beschriebenen vollständig übereinstimmen. Das rohe Guajacol wurde über Chlorcalcium getrocknet und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Der bei Weitem gröfsere Theil des Productes ging zwischen 199 und 201° über; er gab bei der Elementaranalyse mit Kupferoxyd folgende Zahlen:

0,2508 Grm. Substanz lieferten 0,6237 CO_2, entsprechend 0,1701 C, und 0,1494 H_2O, entsprechend 0,0166 H.

*) Diese Annalen CVI, 339.

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	67,74	67,82
H_8	8	6,45	6,61
O_2	32	25,81	—
	124	100,00.	

Nachdem ich mich durch die vorstehende Analyse von der Reinheit meines Präparats überzeugt hatte, behandelte ich 26 Grammen desselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in der Weise, dafs ich das Guajacol, welches sich mit chlorsaurem Kali gemengt in einer geräumigen Schale befand, mit rother käuflicher Salzsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt war, übergofs, und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmte. Von Zeit zu Zeit wurden beide angewandte Reagentien erneuert, und das ganze Verfahren 30 Stunden lang fortgesetzt, ohne dafs ich die geringste Spur eines krystallisirten Productes bemerken konnte. Das durch die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Guajacol entstandene mifsfarbene Oel war vollständig in kaltem Weingeist löslich, und ergab auch bei dem theilweisen freiwilligen Verdunsten desselben keinen krystallinischen Niederschlag.

Durch dieses Ergebnifs wird meine Annahme bestätigt, dafs der von v. Gorup-Besanez als gechlortes Guajacon angesprochene Körper, dessen Entstehung er durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_7H_8O_2 + 10\,Cl = C_7H_2Cl_4O_2 + 6\,HCl,$$

nicht aus dem Guajacol, sondern aus dem neben demselben im Kreosot vorkommenden Cresylalkohol entsteht.

Es bleibt nun noch der Widerspruch zu lösen, der zwischen den von Graebe und Borgmann gefundenen gechlorten Toluchinonen, und dem Tetrachlorguajacon in Betreff der Chlorvertretung liegt.

Es ist möglich, dafs bei der sehr lange Zeit andauernden und durch Erwärmen auf 100° unterstützten Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali ein Chloratom in die Methylseitenkette des Cresylalkohols tritt; es ist aber ebenso möglich, dafs bei der sehr energischen Reaction ein Theil des Toluchinons in Chloranil verwandelt wurde, in derselben Weise, wie durch sehr energische Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol Nitrobenzol entsteht. Gegen die letztere Annahme sprechen die von v. Gorup-Besanez gefundenen Zahlen, welche bei vielfach wiederholter Analyse stets mit den für Tetrachlorguajacon berechneten übereinstimmten.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich Salzsäure und chlorsaures Kali auf Kreosot einwirken lassen, und gebe im Folgenden die Resultate dieses Versuches.

Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Kreosot vom Siedepunkt 200 bis 203°.

Die Einwirkung der genannten Agentien wurde in der Weise auf Kreosot vom Siedepunkt 200 bis 203° hervorgerufen, dafs ich 50 Grammen des letzteren mit 200 Grm. chlorsauren Kali's mischte, und zu dem Gemenge allmälig 700 Grm. roher Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, hinzufügte. Es fand eine sehr lebhafte Einwirkung statt; die Masse erwärmte sich so stark, dafs eine äufsere Erwärmung nicht nöthig war. Nach Verlauf von etwa 16 Stunden war die Reaction beendet; beim weiteren Zugeben von Salzsäure und chlorsaurem Kali zeigte sich eine starke Chlorentwickelung.

Das Product der Einwirkung, ein zähes, mit Krystallblättchen durchsetztes Oel, wurde mit kaltem Weingeist so lange gewaschen, als derselbe noch bräunlich gefärbt ablief. Auf dem Filter blieben gelbe tafelförmige Krystalle zurück, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol

gereinigt wurden. Entgegen der Beobachtung von v. Gorup-Besanez, welcher das sogenannte Tetrachlorguajacon in kaltem Chloroform unlöslich fand, constatirte ich die grofse Löslichkeit des erhaltenen Productes in diesem Körper.

Die so dargestellten Krystalle ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, welche im Sauerstoffstrom beendet wurde, folgende Zahlen:

0,2462 Grm. Substanz gaben 0,2918 CO_2, entsprechend 0,0796 C, und 0,0202 H_2O, entsprechend 0,0022 H.

	Berechnet für Tetrachlorguajacon		Gefunden
C_7	84	32,30	32,28
H_2	2	0,77	0,91
Cl_4	142	54,62	—
O_2	32	12,31	—
	260	100,00.	

Die hier gefundenen Zahlen bestätigen die Angaben von v. Gorup-Besanez; auch diesem Chemiker begegneten bei seinen Untersuchungen über das Product der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf rheinisches Kreosot keine weniger als vierfach gechlorte Chinone. Den Widerspruch, der sich hierbei mit den von Borgmann ausschliefslich gefundenen Bi- und Trichlortoluchinonen ergiebt, könnte man durch die Annahme lösen, dafs das Guajacol das zuerst gebildete Trichlortoluchinon auflöst, und dafs auf diese Auflösung Chlor auch in der Methylseitenkette substituirend wirkt.

Den Controlversuch, reinen Cresylalkohol aus Steinkohlentheer mit reinem Guajacol zu mischen, und diese Mischung, ein künstlich dargestelltes Kreosot, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln, habe ich leider nicht

ausführen können, da es mir nicht gelang, reinen Cresylalkohol aus Steinkohlentheer zu verschaffen.

Vor Kurzem haben v. Gorup-Besanez und v. Rad*) ihre Beobachtungen über die Resultate der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Kreosot vom Siedepunkt 208 bis 220° veröffentlicht. Die genannten Chemiker erhielten bei dieser Einwirkung Phloron, $C_8H_8O_2$, ein höheres Homologes des Chinons, denselben Körper, den man erhält, wenn man das bei derselben Temperatur siedende Destillat des sauren Steinkohlentheeröls mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt. Sie betrachten des erhaltene Phloron als Oxydationsproduct des Kreosols.

Es treten aber gegen die von v. Gorup-Besanez und v. Rad angenommene Entstehung des Phlorons aus Kreosol dieselben Bedenken hervor, wie sie sich gegen die Annahme ergeben, als entständen die gechlorten Chinone mit sieben Atomen Kohlenstoff aus dem Guajacol.

Das Kreosol ist, wie sich aus allen seinen Reactionen, besonders aus seiner Spaltung durch Jodwasserstoff**), ergiebt, der saure Methyläther des Homobrenzcätechins, es kommt ihm also die rationelle Formel zu: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$. Soll nun aus diesem Körper Phloron entstanden sein, so mufs die dem Benzolkern nur durch die Brücke des Sauerstoffatoms anhaftende Methylgruppe in directe Verbindung mit dem Benzolkern getreten sein; ferner mufs der Hydroxylwasserstoff, und noch ein Wasserstoffatom aus dem Benzol-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 560 [vgl. diese Annalen CLI, 158. *D. R.*].

**) H. Müller, a. a. O.

kern weggenommen werden, und endlich müssen die beiden durch diese Reactionen freigewordenen Verwandtschaftseinheiten der beiden Sauerstoffatome sich gegenseitig sättigen, um so den Körper $C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle$ zu bilden.

Man mufs gestehen, dafs diese Erklärung — und es ist die einzig mögliche, wenn man sich das Phloron aus dem Kreosol entstanden denkt — eine Reihe complicirter und äufserst unwahrscheinlicher Reactionen innerhalb des Kreosolmoleculs verlangt.

Auf vollständig befriedigende Weise wird hingegen das Entstehen von Phloron bei dem Behandeln von hochsiedendem Kreosot erklärt, wenn man den von mir in letzterem nachgewiesenen Phlorylalkohol als die Muttersubstanz des Phlorons betrachtet, da schon durch frühere Versuche nachgewiesen wurde, dafs Phloron beim Behandeln von Phlorylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht.

Fasse ich zum Schlufs die Resultate meiner Untersuchungen zusammen, so sind es in Kürze die folgenden:

1) Das rheinische Buchenholztheerkreosot ist ein Gemenge von Verbindungen zweier paralleler Reihen, der Phenole und der sauren Methyläther des Brenzcatechins und seiner Homologen. Da nun die Anfangsglieder beider Reihen in ihrem Siedepunkt nicht übereinstimmen, sondern das erste Glied der Guajacolreihe mit dem zweiten Glied der Phenolreihe correspondirt, so ist es leicht erklärlich, dafs der niedrigst siedende Theil des Kreosots nur aus dem ersten Glied der einen Reihe, aus Phenylalkohol, besteht.

Phenolreihe	Siedepunkt	Guajacolreihe	Siedep.
$C_6H_5(OH)$	184° C.	—	—
$C_6H_4\{^{OH}_{CH_3}$	203°	$C_6H_4\{^{OH}_{OCH_3}$	200°
$C_6H_3\{^{OH}_{CH_3}_{CH_3}$	220°	$C_6H_3\{^{OH}_{CH_3}_{OCH_3}$	219°

Alle verschiedenen Arten von Buchenholztheerkreosoten scheinen identisch zu sein; je nachdem man aber höher oder niedriger siedende Destillate derselben untersucht, kommt man auch zu höheren oder niederen Gliedern beider paralleler Reihen.

2) Die von v. Gorup-Besanez entdeckten, zuerst als gechlorte Xylone, dann als gechlortes Guajacon und Kreoson angesprochenen Körper, sowie das bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf höher siedendes Kreosot entstehende Phloron entstehen nicht aus dem Guajacol und dem Kreosol, sondern aus dem bisher unbeachtet gebliebenen Cresylalkohol und Phlorylalkohol.

Wenn die vorstehenden Untersuchungen auch den Beweis geliefert haben, dafs das Buchenholztheerkreosot in seiner Zusammensetzung den sauren Oelen des Steinkohlentheers näher steht, als man bisher annahm, so ist doch das Vorkommen des Guajacols und des Kreosols, welche bis jetzt noch nicht in den Steinkohlentheerölen aufgefunden wurden, von besonderem Interesse. Nimmt man an, dafs die Theeröle bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und des Holzes unabhängig von der Natur des angewandten Materials nur durch die Einwirkung der Hitze auf kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Substanzen entstehen, so kann man den Unterschied zwischen Steinkohlentheer und Holztheer nicht erklären. Es ist daher viel wahrscheinlicher, dafs eigenthümliche, im Holze vorhandene Substanzen die Veranlassung zur Bildung des Guajacols und des Kreosols sind.

In der That haben die Untersuchungen von Meifsner und Shepard*) und von Erdmann**) das Vorhandensein fertig gebildeter Benzolderivate im pflanzlichen Organismus nachgewiesen. Die beiden erstgenannten Chemiker zeigten das Vorkommen von aromatischen Verbindungen in der incrustirenden oder Cuticularsubstanz, welche als feine Membran sämmtliche der Luft ausgesetzten Theile der Pflanzen überzieht; Erdmann wies im Holze selbst (durch Schmelzen mit Kali) Benzolderivate nach.

Auch die Untersuchungen von Hlasiwetz „über die Destillationsproducte des Guajacharzes“ ***) geben einen Beleg für diese Ansicht: Bei der Destillation des Guajakharzes entsteht Guajacol, während im Harze selbst eine aromatische Säure nachgewiesen ist.

Nach der eben mitgetheilten Anschauung läfst sich das Entstehen des Kreosots bei der Destillation des Buchenholzes mit den Vorgängen vergleichen, welche beim Schmelzen aromatischer Säuren mit Kalihydrat und bei der trockenen Destillation derselben stattfinden, und deren genaue Bekanntschaft wir den schönen Arbeiten von Hlasiwetz verdanken.

Ich erfülle zum Schlufs eine angenehme Pflicht, indem ich Hrn. Prof. Baeyer und Hrn. Dr. Graebe für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche die genannten Herren meinen Arbeiten angedeihen liefsen, meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Berlin, Laboratorium der Gewerbe-Academie.

*) Meifsner u. Shepard, Untersuchungen über d. Entstehung d. Hippursäure im thierischen Organismus; Hannover 1867.

**) Erdmann, Constitution des Tannenholzes; diese Annalen Suppl. V, 223.

***) Diese Annalen CVI, 339.

Ueber das Sassafrasöl;

von *E. Grimaux* und *J. Ruotte* *).

Das flüchtige Oel von Laurus sassafras (Laurineen) ist frisch rectificirt farblos, und färbt sich bei Einwirkung von Luft und Licht allmälig gelb. Sein Geruch erinnert an den des Fenchelöls. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 1{,}0815$; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts, und zwar beträgt das Rotationsvermögen für eine Schichte von 10 Centimeter Dicke 3,5°. Es ist ein Gemische von einem optisch-rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff und einem optisch-inactiven sauerstoffhaltigen Körper; es enthält aufserdem sehr geringe Mengen einer Substanz, welche ein Phenol zu sein scheint und ihm die Eigenschaft mittheilt, das salpetersaure Silber in der Siedehitze zu reduciren. Man scheidet diese Substanz aus dem Sassafrasöl aus, indem man das letztere mit wässeriger Kalilösung schüttelt; die Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure eine Ausscheidung einiger öliger Tropfen, welche stark nach Nelkensäure riechen und mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung geben. Durch Destillation dieser Substanz mit Wasserdampf liefs sich eine farblose Flüssigkeit in der gerade zu einer Analyse genügenden Menge erhalten; dieselbe ergab 74,43 pC. C und 6,46 pC. H. Diese Substanz ist in so geringer Menge in dem Sassafrasöl enthalten, dafs wir uns damit begnügen müssen, auf die Anwesenheit derselben aufmerksam gemacht zu haben.

Dem Kohlenwasserstoffe (dem *Safren*) kommt die Formel $C_{10}H_{16}$ zu **). Diese Formel ist durch die Dampfdichte

*) Compt. rend. LXVIII, 928.

**)

	gefunden	berechnet f. $C_{10}H_{16}$
Kohlenstoff	88,83	88,23
Wasserstoff	12,07	11,77.

controlirt worden, welche, nach Dumas' Verfahren bestimmt, = 4,71 gefunden wurde (die theoretische Dampfdichte ist 4,7). Das Safren siedet zwischen 155 und 157°; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts und sein Rotationsvermögen beträgt 17,5° für eine Schichte von 10 Centimeter Dicke. Sein specifisches Gewicht ist = 0,8345 bei 0°.

Neun Zehntheile des flüchtigen Oeles gehen, von den ersten Reactionen an, zwischen 230 und 236° über. Sie bestehen aus einem sauerstoffhaltigen Körper, dem *Safrol* $C_{10}H_{10}O_2$ *), welcher vorzugsweise zwischen 231 und 232° übergeht. Das Safrol hat keinen ganz constanten Siedepunkt, denn es verändert und verflüchtigt sich immer ein wenig bei starkem Erhitzen. Es ist unlöslich in Wasser, aber doch nur schwierig mittelst Chlorcalcium wasserfrei zu erhalten; man muss es vor der Analyse in einem Strome von reinem Wasserstoffgas rectificiren. Sein Geruch ist der des Sassafrasöles; sein specifisches Gewicht ist 1,1141 bei 0°. Es übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus; es bleibt bei — 20° noch flüssig **).

Das Safrol vereinigt sich nicht mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien; es löst das Natrium nicht auf; es zersetzt nicht das Benzoylchlorür bei der Siedetemperatur des letzteren. Es löst sich nicht, selbst bei 120° nicht, in alkoholischer Kalilösung; bei 180° erleidet es bei Einwirkung

*)

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	73,88	73,74	74,07
Wasserstoff	6,35	6,60	6,17

**) Saint-Èvre, welcher das Sassafrasöl untersucht hat (vgl. diese Annalen LII, 396; *d. R.*), erhielt es als starre Substanz (für welche er den Schmelzpunkt nicht angiebt) von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$, und durch Behandlung mit Brom ein starres Derivat $C_{10}H_8Br_8O_2$.

von alkoholischer Kalilösung eine tiefgehende Zersetzung und wandelt es sich zu einem schwarzen, nicht krystallisirbaren Harze um.

Mit siedender Jodwasserstoffsäure, bei 127°, giebt es ein grünes dickes jodhaltiges Oel; mit Phosphorsuperchlorid behandelt läfst es nur Phosphorchlorür, ohne eine Spur von Oxychlorür, entstehen, und nach den zur Einwirkung kommenden Gewichtsmengen der Substanzen mufs das nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorürs in der Retorte zurückbleibende dicke und zähflüssige Product einfach-gechlortes Safrol sein. Dieser Körper zeigt in der That das Aussehen und die Eigenschaften der einfach-gebromten Derivate, welche man erhält, wenn man nur 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Safrol setzt. Aber wenn man zu dem letzteren einen grofsen Ueberschufs von Brom setzt, so erhält man ein starres und krystallisirbares Derivat: das fünffach-gebromte Safrol $C_{10}H_5Br_5O_2$ *). Dieser Körper schmilzt bei 169 o. 170°; er ist wenig löslich in Alkohol und in Aether, selbst bei der Siedehitze; er löst sich in ungefähr dem 15fachen Gewichte Chloroform. Neben ihm bildet sich, zu gleicher Zeit, eine sehr geringe Menge eines anderen, bei 109° schmelzenden bromhaltigen Derivats.

Bei der Behandlung des Safrols mit verschiedenen anderen Agentien ergaben sich keine befriedigenden und jetzt schon über die chemische Natur dieser Substanz Aufschlufs gewährenden Resultate. Durch Salpetersäure, selbst durch sehr verdünnte, wird das Safrol unter Bildung von Oxalsäure verharzt; in der rauchenden Säure löst es sich, unter Bildung eines nicht krystallisirbaren, in Alkalien mit blutrother

*)

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	21,2	21,5
Wasserstoff	1,3	0,9
Brom	72,2	71,6.

Färbung löslichen Derivates. Bei dem Erhitzen mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure zersetzt es sich rasch, unter Hervorbringung einer voluminösen Kohle. Schwefelsäure übt die nämliche Wirkung aus. Geschmolzenes Kali wirkt nur schwierig auf das Safrol ein; bei der Destillation des flüchtigen Oeles über geschmolzenes Kali wird der Siedepunkt des ersteren abgeändert: die Portionen, welche zwischen 230 und 234° übergingen, gehen nun zwischen 245 und 250°, namentlich bei 247 u. 248° über; die Analyse dieses Körpers ergab dieselben Zahlen, wie die des flüchtigen Oeles selbst.

Diese Arbeit ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

3. Ueber die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali;

von *L. Barth*.

Erhitzt man toluolsulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren, so beobachtet man nach einiger Zeit in der Schmelze vereinzelte dunklere Punkte und Flecken, die sich rasch vermehren. Wenn man in diesem Stadium den Procefs unterbricht, und die mit Schwefelsäure übersättigte Masse mit Aether auszieht, so hinterläfst derselbe nach dem Verdunsten eine dunkelbraune

ölige Masse, in der nach einigen Stunden sich Krystallansätze zeigen. Destillirt man diese Masse für sich, so erhält man ein ziemlich farbloses Oel vom Geruche des Phenols, das mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Farbenreaction giebt. Auch in diesem Destillate bemerkt man namentlich in den letzten Partieen häufig Krystallansätze. Dieses Oel hielt ich für Kresol *), zumal der Siedepunkt desselben annähernd mit dem des Kresols übereinstimmte. Die Analysen aber zeigten, dafs hier ein Gemisch vorliegen mufste.

In der That enthält das ursprüngliche Product mehrere Körper : Paraoxybenzoësäure, Salicylsäure, Kresol (wahrscheinlich in zwei isomeren Modificationen) und etwas Phenol. Zur Trennung dieser Körper wurde folgender Weg eingeschlagen. Die ganze nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wird zunächst mehrmals mit kohlensaurem Ammon durchgeschüttelt, die ammoniakalische Lösung von dem Ungelösten getrennt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht (wobei übrigens stets der Geruch nach Phenol auftritt), dann mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterläfst nach dem Verdunsten noch etwas gefärbte Krystalle, die durch Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden können.

Schon mit freiem Auge liefsen sich darin zwei verschiedene Formen erkennen : lange dünne Nadeln und kürzere dicke Prismen. Eine mechanische Trennung der beiden Körper schien nicht wohl möglich, und da dieselben nach dem äufseren Ansehen und der Eisenreaction ein Gemisch von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zu sein schienen, so wurde zunächst versucht, die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation zu trennen. In der That bestanden die

*) Diese Annalen, CXLVIII, 85, Anmerkung.

bei nochmaligem Umkrystallisiren zuerst erschienenen Krystalle fast nur aus Paraoxybenzoësäure, während die zweite und dritte Krystallisation wieder ein Gemische beider Körper lieferte. Der Grund, warum die viel leichter lösliche Paraoxybenzoësäure dennoch zuerst auskrystallisirt, liegt offenbar darin, dafs sie ihrer relativen Menge nach weit überwiegend ist.

Die zuerst erhaltenen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt und auf diese Weise ein Körper in blendend weifsen ziemlich grofsen Prismen erhalten, der alle Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure besafs. Mit Eisenchlorid gab er eine gelblich-bräunliche Färbung, wurde von Metallsalzen nicht gefällt; sein Schmelzpunkt lag bei 210°.

Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet 11,6 pC. Wasser, die getrocknete bei der Verbrennung 60,8 pC. Kohlenstoff und 4,3 pC. Wasserstoff.

	$C_7H_6O_3$	gefunden
C	60,9	60,8
H	4,3	4,3

	$C_7H_6O_3 + H_2O$	gefunden
H_2O	11,5	11,6.

Um nun die Salicylsäure, deren Anwesenheit wegen der prachtvoll violetten Eisenreaction der später anschiefsenden Krystalle sehr wahrscheinlich war, nachzuweisen, digerirte ich das ganze Gemische mit einem Ueberschusse von Kalkmilch, wobei, wie Graebe gefunden hat, sich calciumsalicylsaures Calcium bildet, das wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidet, während das unter diesen Umständen entstehende Salz der Paraoxybenzoësäure viel leichter löslich ist.

Die Masse wurde filtrirt, das auf dem Filter Gebliebene mit heifsem Wasser nachgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Aether mehrere Male ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt zollange farblose

dünne Nadeln ansetzte, in ihrem äufseren Habitus vollkommen den Formen entsprechend, wie sie die Salicylsäure unter diesen Bedingungen zeigt.

Die Reaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt derselben, der bei 159° lag, liefsen keinen Zweifel über die Identität derselben mit Salicylsäure. Eine Elementaranalyse konnte ich der geringen Menge des vorhandenen Materials wegen nicht darstellen.

Das vom calciumsalicylsauren Calcium so wie vom überschüssigen Kalk getrennte Filtrat lieferte nach dem Ansäuern und Behandeln mit Aether noch eine gewisse Menge Paraoxybenzoësäure, die nach dem Umkrystallisiren rein weifs erschien und durch Zusatz von Eisenchlorid kaum einen Stich in's Röthliche erhielt.

Die vom kohlensauren Ammon nicht gelöste dunkelgefärbte Masse, welche Kresol enthalten sollte, wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt. Da die sich ausscheidenden Oeltröpfchen nicht leicht zu vereinigen waren, wurde die Flüssigkeit ebenfalls mit Aether geschüttelt, der ätherische Auszug von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, der Aether im Wasserbade verjagt und der Rückstand für sich destillirt. Es ging ein gelbliches Oel, vom Geruche des Phenols über, das beim Rectificiren keinen constanten Siedepunkt zeigte, und mit dem seiner nicht grofsen Menge wegen keine fractionirte Destillation vorgenommen werden konnte.

Zwei Elementaranalysen gaben Gehalte von C und H, die zwischen denen des Kresols und Phenols lagen. Da nun das Oel seiner Entstehung nach wahrscheinlich aufser Phenol zwei isomere Körper C_7H_8O enthielt, so mufste auf seine Reinigung unter diesen Umständen verzichtet werden. — Es gelang nicht, die Bedingungen zu finden, unter denen das toluolsulfosaure Kali vornehmlich Kresol oder die zwei Säuren liefert. Durch sehr gelindes Erhitzen wurde dasselbe gar

nicht zersetzt, und sowie Reaction eintrat, waren auch immer schon die Säuren gebildet. Dagegen konnte selbst durch sehr langes Schmelzen der ölige, nach Phenol riechende Körper nicht entfernt werden. Da nun Paraoxybenzoësäure sowohl als auch Salicylsäure beim Schmelzen mit einem grofsen Ueberschusse von Kalihydrat, auch nach längerer Zeit, sich nicht merklich in Phenol und Kohlensäure zersetzen, so kann das gebildete Phenol möglicherweise einer geringen Menge von Benzol im verwendeten Toluol *) seinen Ursprung verdanken.

Ich werde zunächst versuchen, die zwei isomeren Toluolsulfosäuren, die sich ursprünglich bei der Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure gebildet haben mufsten, zu trennen und rein darzustellen, da bisher nur das Gemisch beider als einheitlicher Körper bekannt und beschrieben war.

Ich werde weiter versuchen, die Zersetzung derselben durch Kalihydrat so zu leiten, dafs die Ausbeute an Kresol eine einigermafsen bedeutende wird, um die so entstandenen Körper mit den schon bekannten Kresolen vergleichen zu können.

Es wäre ferner interessant, zu erfahren, ob bei Zersetzungen von mit $SH\Theta_3$, Br u. s. w. substituirten Homologen des Benzols, durch Kali, unter gewissen Bedingungen neben der Einführung von ΘH auch eine oder mehrere Seitenketten oxydirt werden, und ob in dieser Beziehung irgend welche Gesetzmäfsigkeiten aufgefunden werden können **).

---

*) Das Toluol war aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen und vor seiner Verwendung nochmals rectificirt worden.

**) Wurtz hat bekanntlich früher schon aus Xylol zwei isomere Phenole dargestellt, und in neuester Zeit auch Pott aus Cymol auf diese

4. Ueber die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins;

von *Demselben.*

Die der Phloretinsäure isomeren Säuren, die Melilotsäure und die Hydroparacumarsäure, liefern beim Erhitzen mit Kalihydrat Essigsäure und je eine Oxybenzoësäure, die erstere Salicylsäure, die letztere Paraoxybenzoësäure. Es schien mir von Interesse, dieselbe Reaction auch mit Phloretinsäure zu wiederholen, um dadurch Aufschluſs über ihre Constitution zu erlangen. Erhitzt man Phloretinsäure *) mit überschüssigem Kalihydrat (1 Thl. Säure auf 5 bis 6 Thl. KHO) anhaltend, zieht dann die angesäuerte Masse mit Aether aus, so hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, die nach dem Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle als vollkommen farblose Prismen erscheinen. Die Analyse der Krystalle führte zur Formel $C_7H_6O_3$.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet 11,4 pC. Wasser, und die getrocknete gab bei der Analyse :

	gefunden	$C_7H_6O_3$
C	60,8	60,9
H	4,3	4,3.

Für die lufttrockene Säure ($C_7H_6O_3 + H_2O$) berechnen sich 11,5 pC. Krystallwasser.

Weise β-Thymol erhalten; in keinem Falle geschieht aber einer dabei sich bildenden Säure Erwähnung. Dagegen haben ebenfalls ganz vor Kurzem Fittig und Hoogewerff bei der Oxydation des mesitylensulfosauren Kali's Oxymesitylensäure erhalten, also auch die Oxydation einer Seitenkette beobachtet.

*) Das Präparat war der Sammlung des hiesigen Laboratoriums entnommen und war von Prof. Hlasiwetz bei Gelegenheit seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Phloretinsäure dargestellt worden.

Die Reactionen, der Schmelzpunkt, der bei 210° lag, und der äufsere Habitus der Krystalle characterisiren sie als Paraoxybenzoësäure. Beim Lösen des ätherischen Auszugs der Schmelze in Wasser und Einengen der Lösung bemerkte man ferner deutlich den Geruch nach Essigsäure.

Diese Thatsache erscheint bemerkenswerth, wenn man sich eine Vorstellung von der Constitution dieser isomeren Säuren zu machen bestrebt ist.

Betrachtet man dieselben nach den jetzt herrschenden Theorieen, so erscheint zunächst, dafs alle nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, und weiter, dafs bei der Oxydation mit Kali wie bei der mit Salpetersäure die Länge der Seitenkette ohne Einflufs auf das Endproduct ist, indem sich die Seitenkette immer auf $C\Theta\Theta H$ reducirt *). Wären mehrere Seitenketten vorhanden, so würden sie entweder alle in $C\Theta\Theta H$ übergehen, die entstehenden Säuren müfsten dann mehr Kohlenstoff enthalten und zwei- oder dreibasisch sein; oder wenn die Seitenketten auch nicht sämmtlich oxydirt werden, müfsten sie jedenfalls als solche erhalten bleiben, da bei dem Oxydationsprocesse durch Kali ein Auslösen derselben und eine Substitution durch Wasserstoff nicht wohl angenommen werden kann.

Es erscheint nun eigenthümlich, dafs nach dieser Auffassung zwei Säuren $C_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ C_3H_5\Theta_2\end{cases}$ existiren, welche beide durch Oxydation Paraoxybenzoësäure liefern, während man vielmehr erwarten sollte, dafs von den drei Oxyphenyl-

*) Unterbricht man das Schmelzen der Phloretinsäure mit Kali zu frühe, so erhält man eine Substanz, die ein Gemisch von Phloretinsäure mit Paraoxybenzoësäure ist, wovon man sich leicht durch eine Schmelzpunktsbestimmung überzeugen kann, aber niemals eine Säure

$$C_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ C_2H_3\Theta_2\end{cases}.$$

propionsäuren jede einer der drei bekannten Oxybenzoësäuren entsprechen sollte.

In dem mir so eben zugekommenen 7. Hefte der Zeitschrift für Chemie, 1869 haben Buchanan und Glaser in ihrer interessanten Abhandlung über die Synthese der Hydroparacumarsäure der letzteren Vermuthung Ausdruck gegeben, und die Phloretinsäure der Orthoreihe angehörend und der Oxybenzoësäure entsprechend bezeichnet. Nach dem oben mitgetheilten Versuche ist diese Auffassung der Phloretinsäure jedoch unzulässig, und es mufs die Säure noch gefunden werden, welche wirklich der Orthoreihe entspricht. Vielleicht ist es die von Rochleder neuerlich entdeckte Isophloretinsäure. Zugleich sieht man, dafs es vorläufig nicht möglich ist, den eigentlichen Grund der Isomerie von Phloretinsäure und Hydroparacumarsäure anzugeben, und man mufs entweder die bisherige Theorie als nicht ausreichend zur Erklärung dieser Isomerie ansehen, oder man kann sich die letztere auf die Weise erklären, dafs der Rest Oxyphenyl C_6H_4OH verschiedene Wasserstoffe in der Propionsäure ersetzt, ähnlich wie z. B. eine α- und β-Chlorpropionsäure bekannt sind.

Versuche, die ich in dieser Richtung ausführen will, werde ich seiner Zeit, wenn sie ein positives Resultat ergeben haben werden, mittheilen.

Im Anschlusse an diese Bemerkungen über die Phloretinsäure sei es mir noch gestattet, einige Worte über das Tyrosin zu sagen, einen Körper, der nach Versuchen von Hüfner als Amidophloretinsäure anzusprechen wäre.

Da die Phloretinsäure auch Paraoxybenzoësäure liefert, wie das Tyrosin, so konnte diese Ansicht noch mehr an Bedeutung gewinnen.

Das sicherste Mittel, die Identität oder Nichtidentität des letzteren Körpers mit Amidophloretinsäure zu zeigen, die Darstellung derselben und der Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen des Tyrosins, scheiterte an der Unmöglichkeit, eine Mononitrophloretinsäure zu erhalten (wie dies schon Hlasiwetz gefunden hatte), aus der dann eine Amidosäure hätte gebildet werden können.

Gegen die Ansicht Hüfner's, eben so wie gegen meine eigene frühere, wonach das Tyrosin als $C_6H_3\begin{cases}OH\\NH.C_2H_4\\COOH\end{cases}$ Aethylamidoparaoxybenzoësäure betrachtet wurde, spricht das Verhalten amidirter aromatischer Säuren gegen schmelzendes Kalihydrat. Es wird dadurch nämlich keineswegs die Gruppe NH_2 durch H ersetzt, sondern die Reaction verläuft entweder unter Substitution von OH statt NH_2, oder unter weitergehender Zersetzung, wobei braune, gröfstentheils nichtkrystallisirende Producte erhalten werden. Ich habe diese Versuche mit Amidobenzoësäure, Amidoparaoxybenzoësäure, Amidosalicylsäure und Amidophenylpropionsäure (Amidohydrozimmtsäure) angestellt.

Die erstgenannte Amidosäure liefert dabei sehr wenig Oxybenzoësäure neben viel einer unkrystallisirbaren schmierigen Masse, aber keine Benzoësäure. Die zweite und dritte scheinen überhaupt gröfstentheils flüchtige Producte zu geben, allerdings neben Spuren von Paraoxybenzoësäure resp. Salicylsäure *) und einer kleinen Menge durch Blei fällbarer Substanz. Die Amidohydrozimmtsäure giebt dagegen neben Essigsäure eine sehr reichliche Menge von Paraoxybenzoësäure fast ohne andere Nebenproducte **). Es scheint daher,

*) Diese Spuren konnten eben so leicht der Nitrirung und Amidirung entgangen und daher nicht aus den Amidosäuren durch Kali entstanden sein.

**) Die Säure auf gewöhnliche Weise aus der geschmolzenen Masse

als ob eine kohlenstoffhaltige Seitenkette, die beim Schmelzen in $C\Theta\Theta H$ verwandelt wird, auch die Ersetzung von NH_2 durch ΘH begünstige.

Ich habe absichtlich auch eine Amidosäure mit kohlenstoffreicherer Seitenkette zu diesen Versuchen gewählt, um mich zu überzeugen, dafs auch in diesem Falle keine Rücksubstitution von H statt NH_2 eintrete, wie man vielleicht einwerfen könnte, wenn nur die drei erstgenannten Amidosäuren der Behandlung mit Kalihydrat unterzogen worden wären. Denn die Ansicht war vorneherein nicht zu verwerfen, dafs eine solche Rücksubstitution bei solchen Substanzen eher eintreten könne, weil der freiwerdende Sauerstoff leichter die Nebenkette als den Benzolkern oxydirt. Der Versuch hat, wie ersichtlich ist, gezeigt, dafs diese letztere Ansicht nicht haltbar ist.

Reines Tyrosin liefert aber fast ganz genau die theoretische Menge Paraoxybenzoësäure, welche die Gleichung verlangt.

Nimmt man nun diese Thatsachen zu Hülfe, so erscheint es am Wahrscheinlichsten, dafs das Tyrosin als eine Oxy-

---

gewonnen, zeigte schon vor dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure. Um zu erfahren, ob sich nicht doch vielleicht eine Spur Benzoësäure gebildet hätte, wurde die Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Nachdem derselbe von den ungelösten Krystallen abgegossen und verdampft war, blieb im Schälchen ein fast unwägbarer Rückstand, der beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern ein paar feine Nädelchen als Sublimat lieferte, die aber nicht Benzoësäure, sondern der Eisenreaction nach Salicylsäure waren, welche aus Spuren einer der Hauptmasse beigemengten isomeren Amidosäure entstanden sein mufste. Die Hauptmasse der ungelösten Paraoxybenzoësäure wurde aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und dadurch ganz rein erhalten. Bei der Analyse gab die bei 100° getrocknete Substanz C 60,9, H 4,5 pC., die lufttrockene verlor 11,7 pC. Wasser; berechnet C 60,9, H 4,3, $H_2\Theta$ 11,5 pC.

phenylamidopropionsäure zu betrachten ist, womit seine Eigenschaften, seine Entstehung neben anderen Amidosäuren der fetten Säurereihe und auch die Beobachtung von Hüfner übereinstimmt, wonach es mit Jodwasserstoff nur Ammoniak liefert. Geht die Zersetzung, wie Hüfner annimmt, weiter, so wird sich unter Kohlensäureausscheidung allerdings Phlorol oder ein Isomeres bilden können. Die Basis, welche Schmitt und Nasse durch vorsichtiges Erhitzen aus Tyrosin erhalten haben, wäre dann natürlich nicht Amidophlorol $C_6H_3\begin{cases}OH\\NH_2\\C_2H_5\end{cases}$ (Hüfner), sondern $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_4.NH_2\end{cases}$. Der Unterschied der letzteren Formel von der der genannten Chemiker $C_6H_4\begin{cases}OH\\NH.C_2H_5\end{cases}$ bestünde darin, dafs der Stickstoff nicht direct mit dem Benzolkerne verbunden, sondern an die Seitenkette angelagert wäre.

Eine Behandlung dieser Basis mit Oxydationsmitteln, wobei, wenn die von mir mitgetheilte Ansicht richtig ist, wahrscheinlich Paraoxybenzoësäure entstehen mufste, konnte genaueren Aufschlufs über ihre Constitution geben.

Ich habe daher aus reinem Tyrosin die Basis von Schmitt und Nasse dargestellt und sie mit Kalihydrat erhitzt. Die Substanz verschmilzt nicht ganz leicht, es scheiden sich Anfangs dunkele ölige Tropfen an der Oberfläche der Schmelze aus, nach und nach aber verschwinden sie, man nimmt den Geruch nach Ammoniak wahr und die Masse fängt beträchtlich zu schäumen an. In diesem Zeitpunkte unterbricht man die Reaction, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether, der nach dem Abheben und Verdunsten Krystalle hinterläfst, die leicht als Paraoxybenzoësäure erkannt werden. Nach dem Umkrystallisiren zeigten sie einen Schmelzpunkt von 210 bis 211° und genau dieselbe

Krystallgestalt, wie die reine Paraoxybenzoësäure. Diefs Verhalten zeigt deutlich, dafs nicht die Gruppe $NH.C_2H_5$, sondern $C_2H_4.NH_2$ Wasserstoff im Benzolkern substituirt.

Aus den früheren Auseinandersetzungen ist es ferner ersichtlich, dafs das Tyrosin ebensogut von der Hydroparacumarsäure als von der Phloretinsäure, durch Substitution von NH_2 in der Seitenkette, abgeleitet werden kann. Trotzdem dafs bisher alle Versuche, die ich zur Synthese des Tyrosins angestellt habe, vergeblich waren, beabsichtige ich dennoch dieselben auf Grundlage der so eben mitgetheilten Anschauungsweise fortzusetzen.

Innsbruck, im Mai 1869.

---

5. Ueber die Sulfoxybenzoësäure;

von *Carl Senhofer*.

Die Sulfoxybenzoësäure war bisher noch nicht rein dargestellt worden. In seinen Untersuchungen über die Oxybenzoësäure *) hat Prof. Barth derselben Erwähnung gethan als Zwischenglied bei der Ueberführung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure, und auf seine Veranlassung habe ich nachstehende Versuche zu ihrer Reindarstellung unternommen, sowie einige Salze derselben analysirt.

Dem Verfahren zur Bereitung der Sulfoxybenzoësäure habe ich wenig Neues mehr hinzuzufügen.

Die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure wurden in einen Kolben geleitet, der ganz reine, mehrmals umkrystallisirte, dann zerriebene und getrocknete Oxybenzoësäure ent-

*) Diese Annalen CXLVIII, 30.

hielt *). Die Vorlage wurde nicht gekühlt, so dafs die Temperatur darin circa 100° erreichte.

*) In der so eben citirten Abhandlung hat Prof. Barth eines Körpers mit rother Eisenreaction Erwähnung gethan, der aus den Mutterlaugen der Oxybenzoësäure durch Blei gefällt werden kann. In der Absicht, die Natur dieses Körpers zu erforschen, habe ich eine beträchtliche Quantität von solchen Mutterlaugen, die bei Gelegenheit einer neuerlichen Darstellung von gröfserer Menge Oxybenzoësäure erhalten wurden, in dieser Richtung verarbeitet.

Die rohe Oxybenzoësäure, wie sie nach dem Ausschütteln der Sulfobenzoësäureschmelze mit Aether und nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt, wurde 6 bis 7 Male umkrystallisirt, bis die Mutterlaugen der letzten Krystallisation keine rothe Färbung mit Eisenchlorid mehr zeigten, darauf alle Mutterlaugen vereinigt und mit Bleizucker gefällt, der entstandene bläulichgraue Niederschlag filtrirt und einstweilen aufgehoben *a*. Das Filtrat wurde entbleit, zur Verjagung der freigewordenen Essigsäure bis zur Trockene verdampft, in Wasser aufgenommen, die Lösung, die noch eine rothe Eisenreaction gab, neuerdings mit Blei gefällt. Die freiwerdende Essigsäure löst nämlich eine nicht unbeträchtliche Menge des Bleisalzes wieder auf. Der Niederschlag wurde wieder abfiltrirt, mit dem ersterhaltenen vereinigt und das Filtrat nach dem Entbleien zur Trockene gebracht. Die ganze Operation wurde viermal wiederholt. Die nunmehr vom Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit gab nach dem Entfernen des überschüssig gelösten Bleies mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction. Die von jetzt an auf obige Weise erhaltenen neuen Bleifällungen *b* (die Operation mufste noch viermal wiederholt werden, bis keine Fällung mehr entstand) wurden für sich gesammelt. Beide verschiedenen Bleisalze wurden für sich in heifsem Wasser angerührt und bei 100° mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Flüssigkeit, durch Zersetzung von *a* erhalten, lieferte schon bei geringer Concentration eine gelbe gelatinirende Substanz, sehr schwer löslich in Wasser. Diese wurde filtrirt, mehrmals in Wasser aufgenommen und wieder sich ausscheiden gelassen. Beim Trockenen schwindet ihr Volum sehr beträchtlich und ihre Farbe wird dunkler. Sie ist vollkommen amorph. Ihr Schmelzpunkt liegt über 250°, derselbe konnte wegen schon beginnender Zersetzung nicht genau bestimmt werden. — Bei der Analyse gab sie Zahlen, die zwischen denen der Oxybenzoësäure und der Dioxybenzoësäure lagen. Beim Destilliren für sich scheint ein Theil unverändert überzugehen, wie die rothe Eisenreaction des Destillates zeigte,

Die Einwirkung geht Anfangs ziemlich rasch vor sich, die Masse wird von oben nach unten braun und zähe,

während ein anderer Theil verkohlt. Die geringe Menge derselben (aus 1 Pfund Benzoësäure 1 Gramm Substanz) verhinderte eine weitere Untersuchung. Ueber die Constitution dieses Körpers, auf dessen procentische Zusammensetzung sich kaum eine Formel ausrechnen läfst, die nach seiner Entstehung durch eine Gleichung gerechtfertigt werden kann, kann man sich vielleicht eine Vorstellung machen, wenn man denselben als ein intermediäres Product zwischen Oxy- und Dioxybenzoësäure ansieht, entstanden durch moleculare Umwandlung oder eine Accumulation des Moleculs, ähnlich vielleicht wie dieſs bei der Veränderung des Benzaldehyds durch Phosphorsäure (diese Annalen CXXXIX, 86) der Fall ist, wobei ein amorpher Körper entsteht, der seinem Procentgehalte nach zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoësäure steht.

Das Filtrat resp. die Mutterlaugen von der ersten Ausscheidung dieser gelatinirenden Substanz lieferten beim Eindampfen einen Syrup von bräunlicher Farbe ohne Spur von Krystallisation, der ebenfalls eine rothe Eisenreaction gab und trotz mehrmaligen Auflösens und wieder Eindampfens sich nicht weiter veränderte oder Krystallansätze zeigte. Im Wasserbade zur Entfernung der letzten Antheile Wassers erwärmt, erweicht er und wird dann in der Kälte fest und brüchig.

Die Analysen zeigten einen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher zwischen dem der Benzoësäure und Oxybenzoësäure lag. Ueber seine Constitution kann man eine der früher entwickelten ähnliche Ansicht haben, wonach er ein intermediäres Product zwischen den genannten beiden Säuren wäre.

Die oben mit *b* bezeichneten Bleisalze, bedeutend geringer an Quantität als die vorigen, gaben nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats Krystalle, die umkrystallisirt ganz die Formen der Protocatechusäure zeigten, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction gaben, die auf Zusatz von Soda zuerst blau, dann roth wurde. — Die Verbrennung lieferte in Procenten Kohlenstoff 55,2, Wasserstoff 4,2, Zahlen, die sich denen, welche die Protocatechusäure verlangt, sehr nähern und nur eine kleine Verunreinigung mit einer kohlen- und wasserstoffreicheren Substanz (Brenzcatechin) anzeigen. Die kleine Menge Protocatechusäure verdankt ihre Entstehung offenbar einer Disulfobenzoësäure, und es zeigt sich, dafs die Gruppe SHO_3 das zweitemal an diejenige Stelle im Benzolkern tritt, welche bei der bromirten oder jodirten Paraoxybenzoësäure oder Anissäure das Brom oder Jod oder endlich bei der Sulfanilsäure (siehe folgende

schliefst aber allmälig die noch unzersetzte Oxybenzoësäure so ein, dafs es nur schwierig gelingt, die Reste der letzteren zu zersetzen.

Wenn neue Mengen wasserfreier Schwefelsäure keine merkliche Einwirkung mehr zeigen, wird die ganze Masse, bestehend aus gebildeter Sulfoxybenzoësäure, unzersetzter Oxybenzoësäure und überschüssiger Schwefelsäure, vorsichtig mit dem 10- bis 12 fachen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit erhält dabei eine entschieden grünbraune Farbe. Durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether entfernt man die Oxybenzoësäure. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde zuerst mit kohlensaurem Baryt gekocht, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat der gelöste Baryt möglichst genau wieder mit Schwefelsäure ausgefällt; doch erwies sich diese Methode als nicht geeignet zur Darstellung der freien Säure, da dieselbe sich stets stark aschenhaltig zeigte. Ein besseres, wenn gleich auch nicht vollkommen entsprechendes Resultat erzielt man dadurch, dafs man die Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschufs von kohlensaurem Blei ausfällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, den dadurch entstehenden fleischrothen Niederschlag, nachdem er zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter gut ausgewaschen wurde, mit heifsem Wasser anrührt, und durch mehrere Stunden, während er auf

---

Notiz) wieder der Schwefelsäurerest einnimmt. Es scheint damit eine Bestätigung des Satzes gegeben, dafs gleiche oder verwandte Elemente oder Gruppen, wenn sie neuerdings Wasserstoff im Benzolkern substituiren, stets an einem bestimmten, durch das früher vorhandene Radical bedingten Ort einzutreten geneigt sind.

Das in der früher citirten Abhandlung von Prof. Barth angegebene Verhalten und die Zusammensetzung des Körpers, den er aus den Mutterlaugen der Oxybenzoësäure erhielt, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dafs wegen der geringen Quantität Substanz, die zur Verfügung stand, eine Trennung der darin enthaltenen drei Körper, die ohnedies nur in sehr kleiner Menge gebildet werden, nicht wie im vorliegenden Falle ausgeführt werden konnte.

100° erhitzt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoff durchleitet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist goldgelb und giebt, nachdem man sie im Wasserbade ziemlich stark eingedampft und dann längere Zeit sich selbst überlassen hat, schmutziggelbe Krystallkrusten.

Die so dargestellte Säure enthält noch ziemlich viel Asche, kann aber davon zum gröfsten Theil befreit werden, indem man sie wiederholt gut getrocknet mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether behandelt, worin sich die reine Substanz wenn auch schwierig löst, und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in zeisiggrünen nadelförmigen Krystallen. Sie wird in unreinem Zustande an der Luft rasch feucht, rein besitzt sie diese Eigenschaft in geringerem Mafse. Mit Eisenchlorid giebt sie eine weinrothe Reaction, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet. Durch Bleizucker wird sie nicht gefällt, wohl aber, wie ihre Darstellung zeigt, durch Bleiessig. In Wasser ist sie zerfliefslich, Weingeist löst sie ebenfalls sehr leicht, in Aether ist sie fast ganz unlöslich.

Das Wasser verliert sie erst bei 160°.

Die Analyse ergab:

0,2582 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,3582 Kohlensäure und 0,0681 Wasser;

0,8492 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,9008 schwefels. Baryt, was der Formel $C_7H_6SO_6$ hinlänglich entspricht:

	berechnet	gefunden
C	38,07	37,83
H	2,74	2,93
S	14,69	14,49.

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinen genügenden Resultaten, da die Substanz zu schwierig lufttrocken zu erhalten ist. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab beim Trocknen einen Wasserverlust, der an-

nähernd $1^1/_2$ H_2O entsprach. — Die reine Säure schmilzt bei 208° zu einer breiigen schwarzen Masse.

Zur Controle wurde das Barytsalz analysirt.

Es entspricht getrocknet der Formel $C_7H_4BaSO_6$:

I. 0,2936 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,2585 Kohlensäure und 0,0411 Wasser.

II. 0,478 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,3146 schwefels. Baryt.

	berechnet	gefunden
C	23,79	23,58
H	1,19	1,12
S	9,06	8,94
Ba	38,81	38,64.

Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei 160° in Procenten 20,81; für $4^1/_2$ H_2O berechnet sich 20,36.

Das *Barytsalz* war aus dem Anfangs erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoxybenzoësäure, nach Entfernung der Oxybenzoësäure durch Aether, durch Absättigen desselben mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze erhalten worden. Es tritt dabei vorübergehend eine rothe Färbung ein, die von Spuren den Baryt verunreinigenden Eisens herrührt und wieder verschwindet, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist.

Der gebildete Niederschlag von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt wird erst nach wiederholtem Auskochen entfernt, da auch der sulfoxybenzoësaure Baryt ziemlich schwierig löslich ist.

Die ablaufende Flüssigkeit zeigt eine hellrothgelbe Farbe und giebt beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur Anfangs drusig vereinigte kleinere, später gröfsere, gleichmäfsiger ausgebildete prismatische Krystalle von mehr oder weniger röthlicher Farbe.

Zur Reinigung wurden letztere mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat nach einem geringen Aetzbarytzusatz durch Schwefelwasserstoff die Spuren vorhandenen Eisens

entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt, der Barytüberschufs durch Kohlensäure beseitigt. Die so erhaltene fast wasserhelle Flüssigkeit giebt beim Verdunsten schöne, farblose, durchsichtige, 2 bis 3 Linien lange Krystalle, die an der Luft bald opak werden und sich dann leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen.

Ihre Lösung giebt gleich der freien Säure eine rothe Eisenreaction, die beim Stehen etwas verblafst.

Bleisalz. Der durch Fällen der freien Säure mit Bleiessig entstehende Niederschlag ist voluminös, wird beim Stehen unter der Flüssigkeit wenig dichter und trocknet zu einer amorphen, blafsrothen, lockeren Masse ein.

Sein Bleigehalt entspricht der Formel $C_{14}H_6Pb_3S_2O_{12}$; es ist daher ein basisches Salz, worin auch der Hydroxylwasserstoff durch Blei ersetzt ist.

Gefunden 58,59, berechnet 59,08 pC. Blei.

Cadmiumsalz. Kohlensaures Cadmium in die wässerige kochende Lösung der Säure eingetragen, wird Anfangs rasch gelöst, ohne dafs sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit verändert. Nachdem das Filtrat stark eingeengt und lange sich selbst überlassen worden war, war es zu strohgelben Warzen eingetrocknet, die unter dem Mikroscop neue Spuren von Krystallisation zeigten. Beim Trocknen wird die Farbe des Salzes etwas dunkler. In Wasser ist es zerfliefslich und seine Lösung giebt mit Eisenchlorid gleichfalls eine weinrothe Reaction.

Es ist ein saures Salz, das, wie die Cadmiumbestimmung zeigt, getrocknet der Formel $(C_7H_5SO_6)_2Cd$ am nächsten kommt:

0,6125 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,152 Cadmiumoxyd = 21,98 pC. Cadmium.

Die obige Formel verlangt 20,51.

Die lufttrockene Substanz gab bei 125° getrocknet 12,84 pC. Wasser.

Der Formel $2(C_7H_5SO_6)Cd + 2H_2O$ entspricht 13,59 pC.

Wie man aus den Zahlen ersieht, war die Substanz wahrscheinlich mit etwas des neutralen Salzes verunreinigt.

Die *Salze der Alkalien* zur Analyse darzustellen versuchte ich auf zwei Wegen, einmal durch Absättigen der freien Säure mit kohlensauren Alkalien, dann durch Wechselzersetzung von schwefelsauren Alkalien und dem Barytsalze; doch erhält man beim Eindampfen stets syrupartige Massen, die namentlich im ersteren Falle sich stark bräunten und in keine zur Analyse taugliche Form gebracht werden konnten.

---

6. Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure;

von *Georg Malin.*

Zum Zwecke der Ausführung einiger Versuche mit Protocatechusäure, namentlich zur Darstellung von Methyl- und Aethylprotocatechusäure, benöthigte ich einer etwas gröfseren Menge derselben. Die vielen Methoden, welche bis jetzt bekannt sind, liefern sämmtlich eine verhältnifsmäfsig geringe Ausbeute*). Indem ich nach einer neuen suchte, benutzte ich

*) Ich habe bei dieser Gelegenheit, um die von Prof. Barth bereits ausgesprochene Identität von Protocatechusäure mit Carbohydrochinonsäure auch durch das Experiment festzustellen, letztere nach der Angabe von Hesse aus Chinasäure durch Behandeln derselben mit Brom dargestellt und gefunden, dafs sie in allen Reactionen und im Schmelzpunkt mit der Protocatechusäure übereinstimmt. Die grüne Reaction mit Eisenchlorid, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Roth übergeht, die Reactionen auf alkalische Kupferoxydlösung und auf salpetersaures Silber, welche als bei beiden Säuren verschieden angegeben wurden, stimmten mit reinen Materialien angestellt vollkommen überein, indem beide Säuren zwar Silberlösung, nicht aber Kupferoxydlösung reducirten.

die Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium in Bezug auf die Darstellung von Protocatechusäure aus Bromanissäure und von Oxybenzoësäure aus Sulfobenzoësäure gemacht waren. Ich versuchte nämlich, aus Sulfanissäure durch schmelzendes Kali Protocatechusäure zu erzeugen.

Sulfanissäure wurde nach der Methode von Zervas *) dargestellt und mit überschüssigem Kalihydrat so lange erhitzt, bis das starke Schäumen vorüber war. Aether entzog der angesäuerten Lösung der Schmelze eine Substanz, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischen Krusten zurückblieb und nach mehrmaligem Umkrystallisiren die Formen und Reactionen der Protocatechusäure zeigte.

Namentlich wurde die Veränderung der Formen der Krystalle beim Stehen in der Mutterlauge, und die schön grüne, auf vorsichtigen Sodazusatz zuerst blau dann roth werdende Farbenreaction mit Eisenchlorid beobachtet. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 198°. Die Analyse ergab C 54,7, H 4,0, statt der berechneten C 54,5, H 3,9. Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° getrocknet 10,5 pC., berechnet 10,5 Wasser.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 Grm. reiner Säure aus einem Loth Sulfanissäure.

Das Erhitzen mit Kali mufs, wenn man die eben erwähnte Menge Protocatechusäure erhalten will, öfters geübt werden, um die Dauer desselben so wie die Temperatur richtig ermessen zu können.

Erhitzt man zu lange, so bildet sich leicht Brenzcatechin (Hydrochinon) neben unkrystallisirbaren schmierigen Producten. Erhitzt man aber zu kurze Zeit, so findet man häufig einen Theil der Sulfanissäure noch unzersetzt. Etwas Brenzcatechin bildet sich übrigens stets auch bei vorsichtigem Erhitzen, und

*) Diese Annalen CIII, 338.

aus eingetrockneter Mutterlauge sublimirt es von selbst in weifsen flimmernden Blättchen, die sich an der Oberfläche der Masse absetzen.

Im Ganzen scheint die Ersetzung von SHO_3 durch OH und der Austritt von CH_3 ziemlich gleichzeitig zu erfolgen, und es gelang durch früheres Unterbrechen der Schmelzung weder Sulfoparaoxybenzoësäure noch Methylprotocatechusäure abzuscheiden.

Was die Versuche zur Darstellung der Methyl- und Aethylprotocatechusäure betrifft, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin, so erwähne ich nur, dafs die Reaction innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen zu verlaufen scheint, indem ich fast jedesmal statt der erwarteten Säure ein Oel von sehr angenehmem, an Guajacol erinnerndem Geruch erhielt, das höchst wahrscheinlich aus Methylprotocatechusäure unter Austritt von CO_2 entstanden war.

Aus Aethyl- oder Bimethylprotocatechusäure müfste auf diese Weise ein Oel entstehen, das identisch oder isomer mit Veratrol oder Kreosol wäre. Ich hoffe Nächstens darüber berichten zu können.

Ueber die Zersetzung des Silberacetats durch Jod und durch höhere Temperatur;

von *K. Birnbaum.*

Wiederholt war das Verhalten der Silbersalze gegen Jod Gegenstand von Untersuchungen, welche Weltzien früher im hiesigen Laboratorium ausführte. Im Jahre 1854*) erklärte

*) Diese Annalen XCI, 43.

er die Einwirkung von Jod auf Silbernitrat nach der Reaction, welche Sainte-Claire Deville für die Zersetzung dieses Salzes durch Chlor aufstellte. Im Jahre 1860 aber *) zeigte er, dafs bei der erwähnten Zersetzung des Silbernitrates kein freier Sauerstoff auftrete, dafs sich vielmehr Silberjodat bilde und zugleich Untersalpetersäure entstehe:

$$3\,AgNO_3 + 3\,J = 3\,NO_2 + AgJO_3 + 2\,AgJ.$$

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung unterwarf er auch Silberacetat und Silberbenzoat der Einwirkung von Jod, in der Hoffnung, in dieser Reaction einen Weg zur Darstellung der Anhydride von einbasischen Säuren zu haben. Dann hätte der Procefs nach der Gleichung verlaufen müssen: $2\,C_2H_3O_2Ag + 2\,J = 2\,AgJ + C_4H_6O_3 + O$. Bei dem Versuche trat jedoch Essigsäurehydrat resp. Benzoësäure auf, die Untersuchung führte aber nicht zu dem erwähnten Ziele und wurde deshalb aufgegeben.

In neuester Zeit hat nun Bourgoin **) gezeigt, dafs bei der Electrolyse der Hydrate und Salze von fetten Säuren am negativen Pole das basische Element, am positiven Pole dagegen das Anhydrid der Säure und Sauerstoff abgeschieden werden, dafs aber diese letzten beiden so auf einander einwirken, dafs das Hydrat der fetten Säure neben gasförmigen Producten gebildet wird. So gab Ameisensäure $2\,CH_2O_2 = C_2H_2O_3 + H_2 + O$, und $C_2H_2O_3 + O = CH_2O_2 + CO_2$. Entsprechend müfste Essigsäure liefern: $2\,C_2H_4O_2 = C_4H_6O_3 + O + H_2$, und $C_4H_6O_3 + O = C_2H_4O_2 + CO_2 + CH_2$. Diese letzte Reaction konnte Bourgoin nicht verwirklichen; er bestätigte durch seine Beobachtungen wesentlich die früheren Angaben von Kolbe, die Oxydation des Anhydrids verlief also nicht nach der obigen Gleichung. Offen-

*) Diese Annalen XCV, 222.

**) Compt. rend. LXV, 892 u. 998; Bullet. soc. chim. VIII, 74.

bar sind ganz ähnliche Verhältnisse bei der Zersetzung von Silberacetat durch Jod; auch hier wird dem Salze das basische Element entzogen, der Rest zerfällt auch hier unter Bildung von Essigsäurehydrat; es wäre also möglich, dafs hier wirklich die in der oben gegebenen Gleichung angedeutete Oxydation des Essigsäureanhydrids einträte, dafs also bei dieser Reaction Methylen sich bildete. Gern folgte ich deshalb der Aufforderung meines verehrten früheren Vorstandes, diese Frage durch Fortsetzung seiner früheren Versuche zu entscheiden. Weltzien hat seine Ansichten über diesen Gegenstand in einer Mittheilung an Prof. A. W. Hofmann niedergelegt, welche in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin, 2. Jahrgang S. 335 abgedruckt ist.

Als flüchtige Producte bekam ich bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat eine Flüssigkeit und ein Gasgemenge, das zum gröfsten Theile aus Kohlensäure bestand, neben dieser aber ein brennbares Gas enthielt. Die Reaction, bei der diese Producte sich bilden, ist eine sehr lebhafte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur riecht ein Gemisch von trockenem Silberacetat und Jod stark nach Essigsäure; bei ganz schwachem Erwärmen tritt aber eine heftige Reaction ein, die sich durch die ganze Masse fortpflanzt. Um diesen Procefs zu mäfsigen und die Flüssigkeit, sowie das von Kaliumhydrat nicht absorbirte Gas in gröfserer Menge zu bekommen, wurde ein Gemisch, das auf zwei Molecule Silberacetat ein Molecul Jod (J_2) enthielt, und in dem etwa 50 Grm. Silberacetat enthalten waren, in einer langen weiten Glasröhre portionenweise erwärmt, die Producte der Reaction durch eine U-Röhre, welche in einer Kältemischung sich befand, geleitet und das hier nicht condensirte Gas unter Quecksilber geführt. Vor dem Versuche wurde der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt, und dann, während das Gemisch erwärmt wurde, das Gas über Quecksilber und Kalilauge aufgefangen.

Nach der Reaction fand sich in dem U-Rohre eine Flüssigkeit, die von mit übergegangenem Jod braun gefärbt war. Das freie Jod wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Aus der so entfärbten Flüssigkeit konnten durch fractionirte Destillation zwei Bestandtheile isolirt werden. Die Destillation begann bei 55°, dann blieb die Temperatur einige Zeit zwischen 55° und 58° constant; darauf aber stieg das Thermometer rasch über 100° und es ging nun zwischen 115° und 120°, der Rest der Flüssigkeit über. Dieser letzte nur kleine Theil besafs den characteristischen Geruch des Essigsäurehydrats, der Siedepunkt war auch der dieser Verbindung. Da einige Tropfen dieser Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt mit Silbernitrat die unter dem Mikroskop leicht zu erkennenden Krystalle von Silberacetat gaben, eine andere Menge der Flüssigkeit aber in einem Kältegemisch zu einer krystallinischen Masse erstarrte, so kann es keinem Zweifel unterworfen sein, dafs bei der Reaction Essigsäurehydrat entstand. Der zuerst übergegangene Theil wurde, um jede Spur von freier Essigsäure zu beseitigen, mit einigen Tropfen Wasser und einigen Krystallen von Natriumcarbonat geschüttelt, dann wieder destillirt, das Destillat über Chlorcalcium getrocknet und schliefslich rectificirt. Zwischen 56° und 58° ging jetzt die ganze Menge über. Schon dieser Siedepunkt, so wie der angenehme ätherische Geruch der Flüssigkeit machte es wahrscheinlich, dafs sich hier Essigsäuremethyläther gebildet habe; eine Verbrennung, nach der die Substanz 48,4 pC. Kohlenstoff und 8,5 pC. Wasserstoff enthielt, bestätigte diese Annahme.

Das Gas liefs ich einige Stunden über Kalilauge stehen, um es von Kohlensäure zu befreien; dann wurde es eingeschmolzen. Es brannte mit leuchtender Flamme und besafs einen unangenehmen, an Elayl erinnernden Geruch. Als ich unter anderen Versuchen auch eine mit dem Gase gefüllte

Röhre unter einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür öffnete, trat die Flüssigkeit sofort in das Rohr ein und es bildete sich der characteristische Niederschlag von Acetylenkupfer. Nicht die ganze Menge des Gases wurde von der Kupferlösung absorbirt; der nicht absorbirte Theil brannte mit nicht leuchtender Flamme. Die gasometrischen Analysen zeigten, dafs das Gas ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff war. Nachdem eine Quantität des Gases in einem Eudiometer durch eine Kalikugel von den letzten Spuren der Kohlensäure befreit war, nahm es auf 0° und 1 Meter Druck reducirt den Raum von 5,50 Vol. ein. Das Gas wurde dann mit Luft und Sauerstoff verpufft, es trat dabei eine Contraction von 8,36 Vol. ein, eine Kalikugel absorbirte aber aus den Verbrennungsproducten 5,4 Vol. Kohlensäure.

Zur Analyse angewandt	5,50	Vol.	bei	0°	und 1 MM.
Contraction	8,36	„	„	0°	„ 1 „
CO_2	5,4	„	„	0°	„ 1 „

Machen wir die höchst wahrscheinliche Annahme, das Gas enthalte keinen Sauerstoff, so entsteht die Contraction durch das Verschwinden des brennbaren Gases und des zur Verbrennung des Wasserstoffs erforderlichen Sauerstoffs. Letzterer ist dann $8{,}36 - 5{,}50 = 2{,}86$ Vol. Die gesammte verbrannte Sauerstoffmenge ist also $2{,}86 + 5{,}40 = 8{,}26$ Vol. Wenn nun x die Volumeinheit des verbrannten Gases bezeichnet, so lassen sich die Volumverhältnisse bei der Verbrennung der obigen Gemenge durch die Gleichung ausdrücken:

$$5{,}50\,x + 8{,}26\,O_2 = 5{,}40\,CO_2 + 5{,}72\,H_2O, \text{ oder}$$
$$x + 1{,}5\,O_2 = 0{,}98\,CO_2 + 1{,}04\,H_2O, \text{ woraus}$$
$$x = 0{,}49\,C + 1{,}04\,H_2.$$

Das Gas enthält also sehr nahe so viel Kohlenstoff, wie ein gleiches Volum CO_2, und sehr wenig mehr Wasserstoff, wie ein gleiches Volum H_2. Dieses Verhältnifs findet sich nur bei

einem Gemenge aus nahezu gleiche Raumtheilen Acetylen und Wasserstoff.

$$C_4H_2 + H_2 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

In der That, liefsen sich aus 40,93 Volumeinheiten des Gases durch eine mit ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür getränkte Kohlenkugel 21,26 Volumeinheiten absorbiren. Nachdem das rückständige Gas durch eine Phosphorsäurekugel von Wasser und Ammoniak befreit war, betrug dieser Rückstand 19,67 Volumeinheiten. Dieser von der Kohlenkugel nicht absorbirte Theil gab bei der Verbrennung mit Sauerstoff keine Kohlensäure.

Der Rückstand im Rohre bestand zum gröfsten Theile, bei einem Versuche sogar, bei dem die Reaction durch Zusatz von ganz reinem Sand zu dem Gemische verlangsamt wurde, vollständig aus Jodsilber. Auch wenn man keinen Ueberschufs von Jod anwendet, so wird doch ein Theil des Jods sublimirt und der Rückstand hat eine graugelbe Farbe. Durch Wasser konnte demselben kein Silbersalz entzogen werden, an Salpetersäure aber gab er unter Entwicklung von Stickoxyd Silber ab, das neben Jodsilber metallisch vorhanden gewesen sein mufs. Die graue Farbe des Rückstandes verschwand aber mit dem metallischen Silber nicht. Deshalb wurde das Jodsilber in Natriumhyposulfit gelöst und der Rückstand durch Salpetersäure von etwa abgeschiedenem Schwefelsilber befreit. Er war nun rein schwarz, war vollständig verbrennbar, erwies sich also als Kohle. Wenn neben Jodsilber metallisches Silber gefunden wurde, so war auch immer Kohle nachzuweisen.

Der Procefs, der bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat verläuft, liefert somit als Producte: Jodsilber, Methylacetat, Essigsäurehydrat, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff; verläuft die Reaction sehr stürmisch, so kommen noch metallisches Silber und Kohle hinzu. Ich werde

unten zeigen, dafs diese beiden letzten Stoffe bei der Zersetzung von Silberacetat durch blofses Erhitzen auftreten, wir wollen von ihnen einstweilen absehen. Die Erklärung der Entstehung der übrigen Producte mufs eine mehr oder weniger hypothetische sein. Die Mengen, in welchen die verschiedenen Körper auftreten, sind zu wechselnd, als dafs eine quantitative Bestimmung derselben Aufschlufs hätte geben können. Annähernde Schätzung ergab, dafs das Volum des nicht von Kalilauge absorbirten Gases etwa proportional ist dem gebildeten Essigsäurehydrat. Die Schwankungen in den Mengeverhältnissen scheinen aber darauf hinzudeuten, dafs man es hier mit mehreren neben einander verlaufenden Reactionen zu thun hat. Mir ist es am Wahrscheinlichsten, dafs hier zwei Processe zugleich auftreten, bei dem einen bildet sich das Methylacetat, bei dem andern freie Essigsäure. Den ersten könnte man durch die Gleichung erklären:

$$2\,CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOCH_3 + CO_2 + 2\,AgJ.$$

Das Auftreten von freiem Jod bei der Reaction würde aber besser erklärt, wenn man das Methylacetat als Zersetzungsproduct von essigsaurem Jod auffafste, wenn man also die Entstehung dieses von Schützenberger studirten Körpers wenigstens vorübergehend annähme. Dann würden die Reactionen folgende sein:

$$CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOJ + AgJ, \text{ und}$$

$$2\,CH_3COOJ = CH_3COOCH_3 + CO_2 + J_2.$$

Jedenfalls ist es nicht nothwendig, anzunehmen, dafs bei der Bildung des Aethers ein brennbares Gas, Acetylen oder Wasserstoff, isolirt würde, das Auftreten dieser Gase müfste dann im Zusammenhange stehen mit der Bildung von Essigsäure. Diese könnte man, entsprechend der im Eingange dieser Abhandlung für die electrolytische Zersetzung der Acetate gegebenen Gleichung vor sich gehen, also nach der Formel:

$$2\,CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOCOCH_3 + O + 2\,AgJ;$$
$$CH_3COOCOCH_3 + O = CH_3COOH + CO_2 + CH_2;$$
$$2\,CH_2 = C_2H_2 + H_2.$$

Vielleicht aber könnte man sich die Entstehung der Essigsäure auch so denken, dafs das Methyl aus einem Molecul Silberacetat in Wasserstoff und Methylen zerfiele, und dafs dann der Wasserstoff das Silber in einem anderen Molecule Silberacetat substituire, während das Methylen wie oben sich zerlegte:

$$2\,CH_3COOAg + J_2 = CH_3COOH + CH_2 + CO_2 + 2\,AgJ;$$
$$2\,CH_2 = C_2H_2 + H_2.$$

Für diese letzte Ansicht spricht das Verhalten des Silberacetats beim Erhitzen für sich, das ich unten näher besprechen will.

Mag man nun die eine oder andere dieser Gleichungen als wahrscheinlicher ansehen: alle verlangen, dafs die Hälfte des Kohlenstoffs vom Silberacetat in den flüssigen, die Hälfte in den gasförmigen Producten enthalten sei. In der That findet dieses Verhältnifs statt. Bei einem Versuche wandte ich 8 Grm. Silberacetat an; das Destillat wurde von freiem Jod durch Quecksilber befreit, von dem Quecksilberjodür abgegossen, mit Wasser die letzten Spuren nachgespült, dann die Flüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge von bekanntem Gehalte versetzt, einige Zeit im geschlossenen Kolben erhitzt und zuletzt das noch freie Natriumhydrat durch Titration mit Schwefelsäure bestimmt. So fand ich 1,57 Grm. Essigsäure, nahezu die Hälfte von 2,88 Grm., d. h. der Menge, welche man aus 8 Grm. Silberacetat erhalten würde, wenn man in demselben Silber durch Wasserstoff substituirte. Der Rückstand in der Röhre enthielt bei diesem Versuche geringe Mengen von Kohle, welche den Ueberschufs der gefundenen Säure leicht erklären. Bei diesem Versuche fing ich das nicht von Kalilauge absorbirte Gas auf; es betrug auf 0° und 760 MM. reducirt 34,8 CC. Nur 0,027 Grm. Essigsäure-

hydrat würden dieser Menge eines Gemisches von gleichen Volumen Acetylen und Wasserstoff entsprechen; die Hauptreaction bei der Einwirkung von Jod auf Silberacetat ist deshalb jedenfalls die, bei der sich Methylacetat bildet. Der bei der obigen Titration gefundene, durch eine theilweise trockene Destillation des Silberacetats bedingte Ueberschuſs an Essigsäure ist etwa fünfmal so groſs, als die aus dem Volum des Gasgemisches berechnete Menge; ein deutlicher Beweis, wie eine quantitative Bestimmung der auftretenden Producte keinen Anhaltspunkt für die Erklärung der Reaction selbst geben konnte.

Die Abscheidung von metallischem Silber und Kohle, die ich oben erwähnte, war offenbar durch bloſses Erhitzen des Silberacetats hervorgerufen, sonst hätte das Silber mit Jod sich verbunden. Ueber die Zersetzung von Silberacetat durch Erhitzung bei Luftabschluſs ist aber nur eine alte Beobachtung von Chenevix *) vorhanden. Danach scheidet sich in der That beim Erhitzen des Silberacetats metallisches Silber und Kohle ab. Aufserdem tritt bei dieser Reaction bekanntlich Essigsäurehydrat auf; was für andere, namentlich gasförmige Producte entstehen, war bisher nicht näher untersucht. In einer schräg aufgestellten, an dem unteren Ende zugeschmolzenen Röhre wurde das Silberacetat so zersetzt, daſs das geschlossene Ende der Röhre erhitzt und nun durch Klopfen das Salz allmälig auf die glühende Stelle gebracht wurde. Auf diese Weise war es möglich, die sonst sehr heftige Reaction, die sich oft bis zur Feuererscheinung steigert, ohne groſsen Verlust an Zersetzungsproducten vorzunehmen. Diese wurden dann wieder durch ein gekühltes U-Rohr geleitet, in welchem die flüssigen Producte sich condensirten, und nachdem der ganze Apparat mit Zersetzungs-

*) Gmelin's Handbuch, vierte Auflage, IV, 662.

gasen angefüllt war, das Gas über Quecksilber aufgefangen.

In der Kältemischung war das im U-Rohr gesammelte Destillat ganz fest geworden, in die Luft gebracht schmolz die krystallinische Masse aber rasch und erwies sich als reines Essigsäurehydrat. Bei 115° fing die Flüssigkeit an zu sieden, bei 120° war der letzte Tropfen übergegangen. — Der Rückstand im Rohr bestand aus einem Gemische von metallischem Silber und Kohle; durch Salpetersäure konnte man das erstere von dem schwarzen Rückstande leicht trennen. — Das über Quecksilber aufgefangene Gas wurde fast ganz von Kaliumhydrat absorbirt; es bestand fast ganz aus Kohlensäure, etwa der zehnte Theil blieb von Kalilauge unabsorbirt. Dieser Rest brannte mit gelber Flamme, gab aber mit der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür keine Reaction auf Acetylen. 8,75 Volumina dieses Gases gaben mit Luft und Sauerstoff verpufft eine Contraction von 17,6 Vol. und 8,9 Vol. Kohlensäure. Aus diesen Beobachtungen folgt, dafs in dem Molecul des Gases 1 Atom Kohlenstoff auf 4 Atome Wasserstoff enthalten sind, dafs bei der Reaction also Sumpfgas (CH_4) entstanden war.

Bei der Bildung von Essigsäurehydrat dadurch, dafs der Platz, den das Silber im Silberacetat eingenommen hatte, durch Wasserstoff aus dem Methyl eines anderen Moleculs Essigsäurerest eingenommen wird, ist die Entstehung von Methylwasserstoff kaum anzunehmen. Dann müfste auch die Menge der Kohlensäure und des Grubengases in einem einfacheren Verhältnisse stehen. Mir scheint es viel wahrscheinlicher, dafs die Reaction bei der Zersetzung des Silberacetats durch Erhitzen nach der Gleichung verläuft:

$$4\,C_2H_3AgO_2 = 4\,Ag + 3\,C_2H_6O + CO_2 + C,$$

und dafs dann ein Theil des erzeugten Essigsäurehydrats bei der hohen Temperatur, welche die Reaction hervorbringt,

in CH_4 und CO_2 zerfällt. Nach obiger Gleichung müfste der Rückstand 2,8 pC. Kohlenstoff enthalten, Chenevix fand 3,8 pC. Kohle, die wohl nicht chemisch reiner Kohlenstoff gewesen sein wird.

In der letzten Zeit haben Chapman und Smith*) die Einwirkung von Brom auf einige Salze der fetten Säuren in wässeriger Lösung untersucht. Es schien mir deshalb nicht ohne Interesse, zu constatiren, dafs das Silberacetat in wässeriger Lösung sich gegen Jod verhält, wie andere Silbersalze. Fügt man eine wässerige Lösung von Jod zu einer eben solchen von Silberacetat, so bekommt man einen gelblichweifsen Niederschlag, während die Flüssigkeit sauer wird und nach freier Essigsäure riecht; eine Gasentwicklung tritt nicht auf. Der Niederschlag war durch Ammoniumhydrat nur theilweise in Lösung zu bringen; durch Salpetersäure wurde diese Lösung getrübt unter Abscheidung einer weifsen Fällung, die durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, Zink und Stärkekleister leicht als Silberjodat zu erkennen war. Somit verläuft in wässeriger Lösung die Reaction nach der Gleichung

$$6\,C_2H_3AgO_2 + 6\,J + 3\,H_2O = 6\,C_2H_4O_2 + 5\,AgJ + AgIO_3.$$

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, das Verhalten von Jod zum Silberbenzoat zu studiren, und habe die Absicht, auch die Silbersalze von mehrbasischen Säuren durch Jod zu zersetzen.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnikums, 30. Juni 1869.

*) Journ. of the Chem. Soc. 1869, 185 (Maihett).

Notiz über das schwefelsaure Amarin;

von *Paul Groth.*

Laurent (diese Annalen LII, 359 f.) giebt an, dafs er das schwefelsaure Salz jener Base durch directe Vereinigung dargestellt und bei freiwilligem Verdampfen kleine Krystalle erhalten habe, von welchen er vermuthet, dafs es das saure Salz sei. Weitere Angaben darüber scheinen nicht zu existiren. Der Verfasser erhielt eine kleine Quantität dieses Salzes zum Zwecke der krystallographischen Untersuchung von Hrn. Rumpf, und konnte durch die Analyse nachweisen, dafs es nicht das saure, sondern das normale Sulfat sei (das erstere müfste 7,0 pC. S enthalten; vgl. unten die gefundenen Werthe).

Das schwefelsaure Amarin ist von mittlerer Löslichkeit in Wasser. Mehrmals umkrystallisirt wurde es gepulvert und das Krystallwasser durch Erhitzen auf 100 bis 110° entfernt; bei weiterem Erhitzen auf 150° erlitt es keinen merklichen Gewichtsverlust mehr, hatte aber eine auffallende Veränderung erfahren, seine Löslichkeit in Wasser nämlich fast vollständig verloren. Man konnte nur eine Emulsion des feinen Pulvers, durch Kochen mit viel Wasser keine merkliche Auflösung hervorbringen. Es wäre wünschenswerth, dafs ein Chemiker, dem mehr von der Substanz zu Gebote steht, die Art der hierbei erfolgten Umlagerung studire. Da zu befürchten stand, dafs ein Theil des Schwefels nicht mehr als Schwefelsäure vorhanden sei, sondern sich anderweitig mit der Base verbunden haben könne, wurde zur Bestimmung desselben als Baryumsalz die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure versetzt, worauf sie sofort klar wurde. Eine zweite Schwefelbestimmung mit ganzen, nicht vorher erhitzten Krystallen (dieselben wurden beim Erwärmen unter Wasser

trübe, langte es zu sieden anfing) zeigte, daſs bei der ersten sämmtlicher Schwefel gewonnen worden war. Eine Verbrennung war nicht nöthig, da sich aus der Schwefelsäure und Wasserbestimmung die Zusammensetzung des Salzes unzweifelhaft ergiebt.

I. 0,4480 Grm. der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° 0,039 H_2O und gaben 0,1426 $BaSO_4$.

II. 0,2490 Grm. gaben 0,0790 $BaSO_4$.

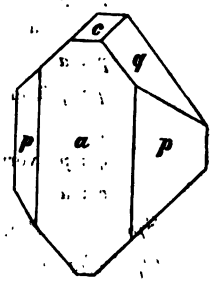
Daraus folgt die Formel:

$$2\,(C_{21}H_{19}N_2)_2SO_4 + 7\,aq.\ ^*)$$

und die procentische Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
S	4,23	4,35	4,37
H_2O	8,32	8,70	—

Das Salz ist durch Umkrystallisiren leicht rein und in deutlichen Krystallen zu erhalten. Diese sind *monokline* Combinationen eines Prisma $p = \infty P$, der Abstumpfung der stumpfen Kanten $a = \infty P \infty$, nach welcher Fläche die Krystalle meist tafelartig sind, der schmalen Abstumpfung der scharfen Kanten $b = \infty P \infty$, und eines Klinodoma $q = P \infty$, dessen Kante durch $c = 0\,P$ abgestumpft ist. Nach den Messungen müſste die Form



als ein *rhombisches Octaëder*, gebildet von den Flächen p und q, betrachtet werden, da die Neigungen $p : p$ und $q : q$ so gut wie gleich gefunden wurden, und die unter dieser Annahme berechneten übrigen Winkel sich eben so gut den beobachteten anschlieſsen, als wenn man ein monoklines Axensystem zu Grunde legt. Daſs dieſs letztere das richtige

*) Die einfachere Formel $(C_{21}H_{19}N_2)_2SO_4 + 4\,aq.$ erforderte 9,4 pC. H_2O, während auch bei stärkerem Erhitzen nicht mehr als 8,7 pC. zu erhalten waren.

ist, zeigt die optische Untersuchung, da die optische Axenebene der Krystalle in keiner der drei Hauptaxenebenen jenes scheinbaren rhombischen Octaëders liegt, wie dies der Fall sein müfste, wenn es ein solches wäre. Man ist also gezwungen anzunehmen, dafs die beiden Prismen $p:p$ und $q:q$ eine Verschiedenheit in der Neigung besitzen, welche indefs innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung fällt, und es ist dies einer der Fälle, wo die einseitig krystallographische Untersuchung einer Substanz zu einem falschen Ergebnifs geführt haben würde, wenn sie nicht durch die optische berichtigt worden wäre. Das Verhältnifs der Klinodiagonale zu Orthodiagonale zur verticalen Axe ist:

$$a : b : c = 0{,}8537 : 1 : 0{,}8531;$$
$$\gamma = 97°12',5$$

und die Kantenwinkel:

		berechnet	beobachtet
$p:p$	an a		= *99°28',5 Mittel
	an b	= 80°31',5	
$p:a$		139 44	139 40
$q:q$	über c		*99 31 M.
$q:c$		139 25	139 24
$q:p$	vorn	119 23	119 34
$c:a$			*97 12,5.

Spaltbarkeit nach c und q.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, Winkel der Axen 60°33' Roth.

Das Nähere über die optischen Eigenschaften, sowie die krystallographische Beschreibung findet sich mitgetheilt in einem Aufsatz: *„krystallographisch-optische Untersuchungen"* in Poggendorff's Annalen CXXXV, 556.

Berlin, Juni 1869.

Ueber die Bildung der Phenole bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher;

von *A. Rommier* *).

Bei der Destillation des Camphers über Chlorzink wird derselbe nach Gerhardt zu Cymen und Wasser, gemäfs der Gleichung:

$$C_{20}H_{16}O_2 = C_{20}H_{14} + 2HO.$$

Lippmann u. Lourguinine **) und Fittig, Köbrich u. Jilke ***) haben grofse Schwierigkeiten gefunden, das Cymen aus dem Campher darzustellen, und sie haben gesehen, dafs sich bei dieser Reaction alle mit dem Benzin homologen Kohlenwasserstoffe bilden; bei Wiederholung des Versuches habe auch ich das Entstehen dieser verschiedenen Kohlenwasserstoffe constatirt.

Ich habe mit 2 Kilogrm. Campher gearbeitet, welche bei viermaliger Destillation über geschmolzenes Chlorzink etwa 700 Grm. flüchtiges Oel gaben, welches bei 140 bis 240° siedete und zwar nur etwa Ein Zehntheil in der Nähe des Siedepunktes des Cymens. Ich habe aufserdem erkannt, dafs dieses flüchtige Oel bei dem Schütteln mit einer Lösung von Aetzkali an dieses eine dem Phenol analoge Substanz abgiebt. Durch Ausscheiden mittelst Chlorwasserstoffsäure erhielt ich etwa 40 Grm. derselben, welche in einem Strome von Kohlensäure destillirt eine kleine Menge einer unterhalb 200° siedenden Flüssigkeit ergaben, während das Uebrige etwas

*) Compt. rend. LXVIII, 930.

**) Bulletin de la société chimique de Paris VII, 374.

***) Diese Annalen CXLV, 129.

oberhalb dieser Temperatur siedete. Die letztere Flüssigkeit ergab bei der Analyse:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	76,87	77,77	(C_{14})
Wasserstoff	8,13	7,40	(H_8)
Sauerstoff	15,00	14,83	(O_2)
	100,00	100,00,	

welche Zahlen dem Cresylalkohol entsprechen. — Die erstere Flüssigkeit war zu wasserhaltig, als dafs sie hätte zur Analyse benutzt werden können; ich begnügte mich, sie mit Oxalsäure und Schwefelsäure zu erhitzen und die Bildung der Rosolsäure zu constatiren, welche den Phenylalkohol characterisirt.

Diese Phenole riechen schwach, aber deutlich, nach Phenylalkohol, während der aus Theer abgeschiedene Cresylalkohol einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, weil er sich schwieriger als der aus Campher dargestellte reinigen läfst.

Die bei der Einwirkung des Chlorzinks auf Campher stattfindende Bildung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe und der Phenole zeigt also, dafs, entgegen der früher gehegten Ansicht, hierbei eher eine Zersetzung unter dem Einflufs hoher Temperatur, als eine einfache Elimination von Wasser vor sich geht, weil, wenn man bei niedriger Temperatur operirt, der Campher unverändert überdestillirt, während man bei Steigerung der Temperatur bis zum Schmelzen des Chlorzinks auch noch, selbst nach viermaliger Destillation, viel unveränderten Campher hat.

Berichtigung;

von *Adolf Baeyer.*

In einer Notiz „Ein Vorlesungsversuch“ *) habe ich angegeben, dafs ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab in einer Atmosphäre von Alkohol und Propargyläther starke Nebel hervorbringt, und habe diefs durch eine Addition von Salzsäure zum Propargyläther zu erklären gesucht.

Nach neueren Versuchen von Herrn Dr. Liebermann addirt sich Salzsäure aber nicht zu Propargyläther; die Erscheinung beruht daher nur auf einer durch Condensation des Salzsäuregases hervorgebrachten Nebelbildung, wie sie übrigens reiner Alkohol auch zeigt.

Berlin, Laboratorium der Gewerbe-Academie.

Umwandlung der Gährungsbuttersäure in normalen primären Butylalkohol und in gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol;

von *Eduard Linnemann.*

Die in der Sitzung vom 28. Juni 1869 durch Herrn Wurtz der Pariser Academie vorgelegte Abhandlung der Herren Ad. Lieben und A. Rossi über den normalen primären Butylalkohol veranlafst mich, nachdem ich leider

*) Diese Annalen CXLII, 326.

erst jetzt von ihr Kunde erhalten konnte, zu der vorläufigen Mittheilung, dafs ich gleichfalls bereits im Juni laufenden Jahres den normalen primären Butylalkohol aus Gährungsbuttersäure, ganz in der Weise, wie früher normalen primären Propylalkohol aus Propionsäure, erhalten und untersucht hatte, und dafs ich ferner in Gemeinschaft mit Herrn V. v. Zotta im Laufe des Monats Juli aus Gährungsbuttersäure gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol dargestellt habe, ganz wie früher aus Propionsäure Isopropylalkohol erhalten wurde; und dafs ich die näheren Einzelnheiten erst später in Gemeinschaft der mit der Isobuttersäure zu erzielenden Resultate als Fortsetzung der in diesen Annalen begonnenen Untersuchung „über die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" veröffentlichen werde.

Betreffs der Schlufsbemerkung der Herren A. Lieben und A. Rossi: die Methode, welche ihnen gestattete, primären Butylalkohol aus der zugehörigen Säure darzustellen, sei „*ohne Zweifel*" eine allgemeine, und der eine von ihnen werde nächstens die Resultate einer ähnlichen Behandlung der Propionsäure bekannt geben, glaube ich auf die erste, dritte und siebente Abtheilung der in diesen Annalen erschienenen Abhandlung: „Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" aufmerksam machen zu sollen.

Lemberg, den 20. August 1869.

Ausgegeben den 8. October 1869.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CLII. Bandes zweites Heft.

Ueber den Perubalsam;

von *K. Kraut.*

Schüttelt man Perubalsam mit Kalilauge, so scheidet sich das seifenartige Gemenge nach einigem Stehen in zwei Schichten, deren eine, je nach Concentration der Kalilauge obere oder untere, das *Perubalsamöl* von Stoltze darstellt. Dieser Körper ist später von Fremy als Cinnamein bezeichnet, von Plantamour, Fremy und Deville, endlich von Scharling*) untersucht; vor 11 Jahren habe ich dann versucht, die von den genannten Chemikern erhaltenen Resultate in Uebereinstimmung mit anderweit gewonnenen Erfahrungen zu deuten.

Ich habe mir niemals verhehlt, dafs meine Vermuthungen der experimentellen Bestätigung bedürftig seien und eine Untersuchung des Perubalsamöls bereits vor längerer Zeit begonnen. Bei dem Bekanntwerden von M. Delafontaine's**) Abhandlung über die Bestandtheile des Perubalsams und

*) Siehe die Literatur in Gmelin's Handbuch VI, 638; ferner diese Annalen CVII, 208; CIX, 255.

**) N. Arch. phys. nat. XXXIII, 311; im Ausz. Zeitschrift f. Chemie 1869, 156.

E. Grimaux'*) Arbeit über Zimmtsäure-Benzyläther war dieselbe so weit vorgeschritten, dafs ich der deutschen chemischen Gesellschaft eine vorläufige Nachricht überreichen konnte. Seitdem ist mir bekannt geworden, dafs sich auch Hlasiwetz mit dem Perubalsam beschäftigt hat, ohne dafs ich Gelegenheit hatte, seine Arbeit kennen zu lernen. Auch sei noch erwähnt, dafs die „Mit kurzen Bemerkungen begleitete Aufzählung der in dem chemischen Laboratorium..... zu Kiel vorgenommenen Arbeiten" von Prof. Himly, Kiel 1868, die in der Anmerkung **) wiedergegebene Notiz enthält.

Zur Darstellung des Perubalsamöls vermischt man zwei Pfund Perubalsam mit gleich viel Aether, schüttelt mit zwei Pfund Natronlauge, 3 bis 4 pC. Natron haltend, läfst bis zum anderen Tage stehen, hebt die obere Schicht ab und schüttelt wiederholt mit neuen Mengen Aether, so lange derselbe noch erhebliche Mengen Oel löst. Die erhaltene ätherische Lösung wird gewaschen, vom Aether durch Abdestilliren befreit und endlich im Wasserstoffstrome bei 120° getrocknet. So erhält man gegen 60 pC. Perubalsamöl.

Es mag hier gleich erwähnt werden, dafs man aus der alkalischen Lösung durch geeignete Behandlung viel Harz, Zimmtsäure und wenig Benzoësäure gewinnt.

---

*) Compt. rend. LXVII, 1049; Par. Soç. Bull. XI, 123; Zeitschrift f. Chem. 1869, 157.

**) *„Untersuchung über die Zusammensetzung des Perubalsams.* — Dieselbe führte zu der Entdeckung des Peruyl, ein neues, höchst interessantes Radical, welches auch mit anderen Radicalen Doppelverbindungen eingeht, die Rolle eines Alkohols spielt, die schönste krystallisirte aller bisher bekannten organischen Schwefelverbindungen von der Zusammensetzung $C^{26}H^{14}S^2$ liefert, und Aufschlufs über die wahre Beschaffenheit des Cinnameïns und Peruvins, so wie die ganze Constitution des Perubalsams im Widerspruche mit den jetzt herrschenden Ansichten giebt."

Durch gebrochene Destillation, welche zweckmäßig unter vermindertem Druck und im Kohlensäurestrom vorgenommen wird, gelingt es, das Perubalsamöl in drei Antheile zu sondern.

a. Der erste Antheil geht gegen 200° über und beträgt sehr wenig. Er hält 76,20 pC. C, 6,68 H (Rechnung für C^7H^8O = 77,77 pC. C, 7,47 H), wird durch Chromsäure ohne Entwickelung von Kohlensäure und unter Aufnahme von 27,96 pC. Sauerstoff (Rechnung = 29,63 pC. O) in Benzoësäure verwandelt, deren Schmelzpunkt bei 119°,5 bis 120° lag. Er ist also nicht völlig reiner Benzylalkohol.

b. Der zweite Antheil bildet die Hauptmenge. Er geht gegen 300° über, hält 79,09 pC. C, 6,00 H, und wird durch weingeistiges Kali in Benzylalkohol und Benzoësäure von 121°,2 Schmelzpunkt zerlegt. Dieser Antheil ist also Benzoësäure-Benzyläther.

Benzoësäure-Benzyläther ist eine farblose, sehr schwach riechende Flüssigkeit von Mandelöldicke, deren corrigirter Siedepunkt zu 303 bis 304°, deren spec. Gewicht zu 1,114 bei 18°,5 gefunden wurde.

1. 0,2355 Grm. gaben 0,6855 CO^2 und 0,1228 H^2O.
2. 0,3274 Grm. gaben 0,9515 CO^2 und 0,1765 H^2O.

14 C	168	79,24		79,15	79,80
12 H	12	5,66		5,79	5,98
2 O	32	15,10			
$C^7H^7O.C^7H^5O$	212	100,00.			

Nur bei starkem Sieden und bei Abwesenheit von Wasser geht der Aether unverändert über; bei sehr langsamem Erhitzen bei Luftzutritt sind die ersten Tropfen gelb gefärbt. Wasserhaltiger Benzoësäure-Benzyläther erleidet beim Destilliren eine Zersetzung, bei welcher Benzoësäure, Benzylalkohol und Toluol, endlich kleine Mengen Bittermandelöl *)

*) Es wurde die Verbindung mit zweifach schwefligsaurem Natron dargestellt, in welcher 14,51 pC. Natron (Rechnung = 14,14 pC.)

erhalten werden. Man kann hiernach annehmen, dafs die Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzoësäure-Benzyläther}}{C^7H^7.O.C^7H^5O} + H.O.H = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^7H^7.O.H} + \underset{\text{Benzoësäure}}{H.O.C^7H^5O}$$

und ferner

$$2\,(C^7H^7.O.H) = \underset{\text{Benzylalkohol}}{C^7H^5O.H} + \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^7H^6} + \underset{\text{Toluol}}{H.O.H}$$

verläuft, oder beide Gleichungen zu einer zusammenziehen:

$$2(C^7H^7.O.C^7H^5O) + H.O.H = \underset{\text{Benzoësäure-Benzyläther}}{2(H.O.C^7H^5O)} + \underset{\text{Bittermandelöl}}{C^7H^5O.H} + \underset{\text{Toluol}}{C^7H^8}$$

Aber es ist auch möglich, dafs das Bittermandelöl einem andern Proceſs seine Entstehung verdankt. Das Cinnamein, aus dem es erhalten wurde, hatte durch längere Berührung mit Chlorcalcium einen kleinen Gehalt an Chlorbenzyl gewonnen; es könnte dieses Chlorbenzyl die Bildung von Bittermandelöl bedingt haben.

Cannizzaro (Gmelin's Handb. VI, 40), welcher den Benzoësäure-Benzyläther aus Benzylalkohol und Chlorbenzoyl darstellte, erhielt ihn in Form farbloser Krystallblätter, welche unter 20° schmolzen, beim Erkalten lange flüssig blieben und oft erst in der Kältemischung wieder krystallisirten. Den Siedepunkt fand er zu 345°. Er fand ferner, dafs das gelbe Oel, aus welchem obige Krystalle angeschossen waren, und welches zwischen 340 und 345° siedete, dieselbe Zusammensetzung besafs.

Ich habe beim Rectificiren von Cinnamein im Kohlensäurestrom reichliche Mengen Krystalle auftreten sehen, deren Schmelzpunkt so hoch lag, dafs sie das Abzugsrohr verstopften. Die oben angeführte Analyse 1. bezieht sich auf

gefunden wurden. Die Krystalle schieden beim Kochen mit kohlensaurem Natron Oeltropfen von Bittermandelgeruch ab, welche an der Luft rasch zu Benzoësäure erstarrten.

ein solches krystallisirbares Product. Sie schmolzen bei längerem Stehen, ohne dafs ich sie auch in der Kältemischung wieder zum Erstarren zu bringen vermochte. Der Benzoësäure-Benzyläther ist also in der That unter gewissen Umständen krystallisirbar. Andererseits sind Krystalle aus Perubalsamöl nicht ohne Weiteres für Benzoësäure-Benzyläther zu halten. Es wurde oben bereits das Auftreten von Benzoësäure als Zersetzungsproduct erwähnt; aufserdem vermochte ich aus der angegebenen Menge Perubalsam etwa $^1/_2$ Grm. Stilben zu scheiden, welches bei 120 bis 123° schmolz (120° Märcker).

0,2483 Grm. gaben 0,8476 CO^2 und 0,1492 H^2O.

14 C	168	93,33	93,08
12 H	12	6,67	6,68
$C^{14}H^{12}O$	180	100,00	99,76.

c. Der dritte Antheil des Perubalsamöls geht etwa bei Quecksilbersiedehitze über, zeigt bei 23° 1,050 spec. Gew. und hält 81,21 pC. C., 6,12 H. Er zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzylalkohol und Zimmtsäure, ist also Zimmtsäure-Benzyläther.

16 C	192	80,67	81,21
14 H	14	5,88	6,12
2 O	32	13,45	
$C^9H^7O.C^9H^9O$	238	100,00.	

Bei diesen Destillationen blieben in der Retorte dunkel gefärbte dickflüssige Reste, welche möglicherweise Styracin enthalten konnten. Um auf diesen Körper, sowie gleichzeitig auf Plantamour's Kohlenbenzoësäure (Gmelin's Handb. VI, 36) zu prüfen, wurde das nichtdestillirte Perubalsamöl mit weingeistigem Kali zerlegt, und einerseits das Säuregemisch, andererseits der abgeschiedene Benzylalkohol untersucht.

a. Das Säuregemisch wurde in Aethyläther verwandelt und durch gebrochene Destillation getrennt, wobei außer Benzoësäure- und Zimmtsäureäthyläther kein drittes Product erhalten werden konnte. Der Zimmtsäureäthyläther ging zwischen 250 und 270° über.

			250 bis 258°	265 bis 270°
11 C	132	75,00	75,08	75,39
12 H	12	6,81	7,26	7,14
2 O	32	18,19	—	—
$C^9H^5.O.C^9H^7O$	176	100,00.		

Die bei seiner Zerlegung mit weingeistigem Kali gewonnene Zimmtsäure schmolz bei 133°,6. Das Kalksalz enthielt:

	Rechnung	
CaO	14,43	14,49
H^2O	13,91	13,88.

b. Der Benzylalkohol wurde durch gebrochene Destillation vom Toluol und vom unzersetzt gebliebenen Cinnamein getrennt. Ich habe die hierbei auftretenden Zwischenproducte von 200 bis 300° Siedepunkt wiederholt mit Chromsäure oxydirt, ohne jemals irgend erhebliche Mengen Kohlensäure auftreten zu sehen, und kann demnach nicht annehmen, dafs der von mir untersuchte Perubalsam Styron oder Styracin enthielt.

Der corrigirte Siedepunkt des Benzylalkohols wurde zu 206°,2, das spec. Gewicht bei 19° zu 1,0465 gefunden. Der Benzylalkohol gesteht bei — 18° nicht.

1. 0,1982 Grm. aus Benzoësäure-Benzyläther gaben 0,5663 CO^2 und 0,1345 H^2O.

2. 0,220 Grm. gaben 0,624 CO^2 und 0,149 H^2O.

3. 0,298 Grm. aus Perubalsamöl gaben 0,846 CO^2 und 0,202 H^2O.

			1.	2.	3.
7 C	84	77,77	77,92	77,36	77,43
8 H	8	7,41	7,54	7,50	7,53
O	16	14,82	—	—	—
$C^7H^7.O.H$	108	100,00.			

Der aus Zimmtsäure-Benzyläther erhaltene Benzylalkohol wurde nicht analysirt, da der Siedepunkt und das spec. Gewicht (1,041 bei 20°) ihn genügend characterisirten. Auch habe ich ihn mit Chromsäure oxydirt, wobei keine Kohlensäure auftrat und unter Aufnahme von 28,09 pC. Sauerstoff (Rechnung = 29,62 pC.) Benzoësäure mit Spuren von Bittermandelöl gebildet wurden.

Der Perubalsam enthält also freie Zimmtsäure, Harz und Benzyläther der Benzoësäure und Zimmtsäure. Die kleinen Mengen von freier Benzoësäure, welche ich im Perubalsam, und dem entsprechend die kleine Menge Benzylalkohol, welche ich im Perubalsamöl fand, mögen durch das zur Ausscheidung der freien Säure angewandte Alkali erzeugt sein. Dafs ich den Zimmtsäure-Benzyläther nicht wie Grimaux denjenigen aus zimmtsaurem Natron und Chlorbenzyl in Krystallen erhielt, rührt wohl nur davon her, dafs seine völlige Reindarstellung des hochliegenden Siedepunkts wegen nicht gelingt.

Die Ansichten, welche ich in Bezug auf die Arbeiten meiner Vorgänger vor 11 Jahren aussprach, sind somit experimentell bestätigt worden, nur dafs ich aus ihnen das Vorkommen von Benzoësäure-Benzyläther im Perubalsamöl nicht zu erkennen vermochte, sondern das Cinnamein ausschliefslich für Zimmtsäure-Benzyläther hielt. Noch jetzt mufs ich glauben, dafs Fremy und Plantamour einen Perubalsam untersuchten, welcher reicher an Zimmtsäure-Benzyläther war, als der meinige; es ist, wie man von der Benzoë weifs, der Fall wohl constatirt, dafs ein und dieselbe Droguë bald Zimmtsäure, bald Benzoësäure hält. Aus diesem Grunde wage ich auch nicht zu behaupten, dafs die Angaben von M. Delafontaine über das Vorkommen von Styracin im Perubalsam falsch seien; nur scheinen mir seine Versuche wenig beweisend.

In meiner ersten Mittheilung habe ich angeführt, dafs die Zerlegung des nicht destillirten Perubalsamöls mit weingeistigem Kali mir einen Benzylalkohol von weniger constantem Siedepunkt und um etwa 3 pC. zu kleinem Kohlenstoffgehalt geliefert habe. Da ich den damals benutzten Perubalsam nicht wieder erhalten kann, der jetzt käufliche aber reinen Benzylalkohol liefert, so kann ich über die beobachtete Beimengung keine weiteren Versuche anstellen. Die Analysen ergaben:

C	75,34	74,54	74,77
H	7,80	7,43	7,45

und 0,47 pC. Chlor, etwa 1,5 pC. Chlorbenzyl (durch Chlorcalcium gebildet) entsprechend. Chromsäure bildete Benzoësäure, und zwar wurden bei 100° 20,88 bis 21,3 pC. Sauerstoff, bei 130° im Ganzen 25,4 bis 26,3 pC. aufgenommen, ohne dafs Kohlensäure oder eine andere Säure nachweisbar waren. Eisenchlorid und Chlorkalk brachten in dem analysirten Product keine Färbung hervor. Es ist bemerkenswerth, dafs Plantamour bei der Analyse seines s. g. Zimmtsäureäthers von 205° Siedepunkt aus Perubalsam ähnliche Zahlen erhielt, nämlich 75,65 und 74,85 pC. C, 7,52 und 7,39 H.

Der Perubalsam scheint nur ein einziges Harz zu enthalten. Verdünnt man rohen Perubalsam mit Aether, so entsteht ein Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Aether und Trocknen 7,7 pC. eisenoxydhaltige kohlensäurefreie Asche hinterläfst (a). Wendet man ferner bei Darstellung des Perubalsamöls Kalilauge statt der Natronlauge an, so gesteht die untere Schicht durch Ausscheidung eines körnigen Kalisalzes, dessen Säure nach Entfernung der Zimmtsäure und Benzoësäure die Zusammensetzung b zeigte. Endlich bleibt ein Harz von derselben Zusammensetzung (c), wenn man die durch Schütteln des

Perubalsams mit Natronlauge erhaltene Lösung mit Säuren fällt und den Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Zimmtsäure und Benzoësäure befreit. Diese Harzsäure kann durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Säuren, oder durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt werden; sie bildet ein gelbes, beim Erhitzen schmelzbares Pulver.

	a.	b.	c.
C	66,3	66,92	67,25
H	6,32	6,26	6,22.

Bei Analyse a. ist die Asche in Abzug gebracht.

Hannover, 15. Juli 1869.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid;

von *K. Birnbaum.*

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die schweflige Säure im Stande ist, Platinchlorid in wässeriger Lösung zu Platinchlorür zu reduciren, und dafs bei anhaltender Einwirkung der schwefligen Säure das Platinchlorür zuletzt in das Sulfit übergeht. Man hat es hier mit zwei verschiedenen Processen zu thun: die erste Reaction verläuft nach der Gleichung $PtCl_4 + H_2SO_3 + H_2O = PtCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$, hier geht also einfach das vierwerthige Platin in das zweiwerthige über; eine Zwischenstufe, in der etwa an das Platinatom noch drei Atome Chlor gebunden wären, ist bei der reducirenden Wirkung der schwefligen Säure nicht denkbar. Wenn aber durch fernere Einwirkung von schwefliger Säure auf das Platinchlorür das Chlor durch schweflige Säure ersetzt wird,

so sind drei Fälle möglich, die man sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen kann:

$$PtCl_2 + H_2SO_3 = Pt\overset{Cl}{\underset{HSO_3}{}} + HCl; \quad PtCl_2 + H_2SO_3 = PtSO_3 + 2HCl;$$

$$PtCl_2 + 2H_2SO_3 = Pt\overset{HSO_3}{\underset{HSO_3}{}} + 2HCl.$$

Die durch die zweite Gleichung ausgedrückte Reaction ist mehrfach studirt. Liebig*), Litton und Schaedermann**) und J. Lang***) haben diesen Weg benutzt, um Doppelsalze des Sulfites vom zweiwerthigen Platin zu bekommen. Die dritte Reaction hat vielleicht Claus†) beobachtet, als er saures Kaliumsulfit auf Kaliumplatinchlorid einwirken liefs. Andeutungen über die Existenz von Verbindungen, welche nach der durch die erste Gleichung erklärten Reaction entstanden, sind ebenfalls vorhanden. Claus††) bekam, nachdem er durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinchlorid die Lösung des letzteren entfärbt hatte, auf Zusatz von Kaliumhydrat eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Eindampfen ein Gemisch von Verbindungen lieferte, welche Platin, schweflige Säure, Chlor und Kalium enthielten, deren Zusammensetzung er aber nicht aufklärte. Claus wird die von ihm erwähnten Schwierigkeiten dadurch hervorgerufen haben, dafs er freies Platinchlorid mit schwefliger Säure behandelte. Bei der Leichtigkeit, mit welcher Platinchlorür in das Sulfit übergeht, hat er in dem erwähnten Gemisch von Salzen jedenfalls auch chlorfreie Verbindungen gehabt. Die Reaction von schwefliger Säure auf Platinchlorür ist aber wesentlich langsamer, wenn man letzteres in Doppelsalzen mit Chloralkalien anwendet. Als vor einigen Jahren

*) Diese Annalen XXIII, 98.
**) Daselbst XLII, 316.
***) Journal für pract. Chemie LXXXIII, 415.
†) Diese Annalen LXIII, 358.
††) Daselbst LXIII, 357.

Schützenberger*) auf meine Veranlassung das Platinhyposulfit studirte, suchten wir Ammoniumplatinchlorür in der Weise herzustellen, dafs wir auf Platinsalmiak schweflige Säure einwirken liefsen. Dabei aber beobachteten wir immer neben den rothen Nadeln des Ammoniumplatinchlorürs gelbe Krystalle einer Verbindung, welche Platin, schweflige Säure, Chlor und Ammonium enthielt. Die Zeit erlaubte damals nicht, diese Verbindungen näher zu studiren; jetzt habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen, namentlich, da wir es hier mit interessanten Massenwirkungen zu thun haben. Salzsäure treibt, wenn sie überschüssig vorhanden ist, schweflige Säure aus Salzen aus; hier wird umgekehrt Salzsäure durch schweflige Säure frei gemacht. Durch die zuletzt erwähnte Arbeit veranlafst, habe ich zunächst die Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinsalmiak untersucht.

Trägt man Platinsalmiak in eine concentrirte wässerige Lösung von schwefliger Säure ein und erwärmt das Gemisch auf einem Wasserbade, so löst sich das Ammoniumplatinchlorid langsam auf. Sorgt man dafür, dafs zuletzt ein geringer Ueberschufs von schwefliger Säure vorhanden ist, so resultirt eine gelbe Lösung. Diese wurde zunächst auf dem Wasserbade bis eben zur Krystallisation eingedampft, dann wieder mit einem kleinen Ueberschufs von schwefliger Säure versetzt und nun über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunstet. Aus der stark sauren Flüssigkeit kamen dann immer zuerst rothe Nadeln von der Zusammensetzung $(NH_4)_2PtCl_4$, nachher aber schossen lange orangegelbe Nadeln an. Diese waren an feuchter Luft sehr zerfliefslich; sie wurden deshalb, um sie zugleich von der anhängenden Salzsäure zu befreien, über Aetzkalk getrocknet und durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt. Im Vacuum über Schwefelsäure

*) Diese Annalen CXL, 202.

und bei 100° blieb das Gewicht einer abgewogenen Menge constant; Krystallwasser war in der Verbindung nicht enthalten; über 100° erhitzt wurden die gelben Nadeln roth, bald aber grau unter Abscheidung von metallischem Platin. Beim Erwärmen mit Salzsäure wurde die gelbe Lösung der Krystalle roth unter Entwickelung von schwefliger Säure, und aus der so veränderten Lösung kamen beim Verdunsten rothe Nadeln von Ammoniumplatinchlorür. Die Analyse wurde so vorgenommen, dafs das Salz mit Salpeter und Soda zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen, das rückständige Platin gewogen, in der Lösung aber Chlor und Schwefelsäure bestimmt wurde. Eine besondere Portion wurde mit Kaliumhydrat in einem geeigneten Apparate gekocht, das entweichende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und die nicht neutralisirte Schwefelsäure zurücktitrirt.

0,9148 Grm. gaben 0,4232 Grm. = 46,26 pC. Pt, 0,5109 Grm. $BaSO_4$ = 19,12 pC. SO_3 und 0,948 Grm. AgCl = 25,15 pC. Cl.

0,599 Grm. gaben 0,279 Grm. = 46,6 pC. Pt.

0,7395 Grm. gaben 0,3421 Grm. = 46,26 pC. Pt, 0,4353 Grm. $BaSO_4$ = 19,05 pC. SO_3 und 0,7562 Grm. AgCl = 25,42 pC. Cl.

1,195 Grm. gaben 0,103 Grm. = 8,6 pC. NH_4.

Schottländer fand bei seinen früheren Analysen dieses Salzes 47,28 bis 46,52 pC. Platin und 25,84 pC. Chlor.

Aus diesen Analysen ergiebt sich das Verhältnifs der in der Verbindung enthaltenen Atome wie $Pt : 3Cl : SO_3 : 2NH_4$. Ein Atom von dem zweiwerthigen Platin und zwei Atome Ammonium geben vier Verwandtschaftseinheiten, drei davon sind durch die drei Chloratome gesättigt, die vierte mufs durch die schweflige Säure neutralisirt sein, und das ist nur möglich, wenn in der Verbindung der einwerthige Rest HSO_3 enthalten ist. Ich werde unten zeigen, dafs in der That noch ein durch Metalle vertretbares Atom Wasserstoff in dieser Combination enthalten ist, dafs sie sich also wie eine ein-

basische Säure verhält. Es fragt sich also, wie diese Atome in der Verbindung mit einander combinirt sind, namentlich, ob das Platin nur an Chlor oder auch an schweflige Säure gebunden ist. Wenn das Platin in dem Salze als $PtCl_2$ vorhanden wäre, so würde es mit Ammoniak behandelt das grüne Magnus'sche Salz oder doch wenigstens das Chlorür eines Platinammoniums liefern; dagegen würde das Sulfit einer Platinbase entstehen, wenn das Platin zum Theil an den einwerthigen Rest HSO_3 gebunden wäre. Dieser letzte Fall trat ein; ich werde den weifsen krystallinischen Niederschlag beschreiben, der entsteht, wenn man Ammoniumhydrat auf die wässerige Lösung der gelben Nadeln einwirken läfst, und der das Sulfit einer Platinbase ist. Somit ist nachgewiesen, dafs die gelbe Verbindung die Zusammensetzung hat:

$$Pt\begin{matrix}Cl\\HSO_3\end{matrix} + 2\,NH_4Cl.$$

	berechnet		gefunden					
Pt	197,4	46,90	46,26	46,26	46,52	46,6	47,28	—
3 Cl	106,5	25,30	25,15	25,42	25,34	—	—	—
$2\,NH_4$	36	8,55	—	—	—	—	—	8,6
H	1	0,25	—	—	—	—	—	—
SO_3	80	19,00	19,12	19,05	—	—	—	—
	420,9	100,00.						

Wie schon oben angedeutet und wie es die obige Formel ausdrückt, mufs man diese Verbindung betrachten als ein Doppelsalz, in welchem Chlorammonium mit einem Molecul verbunden ist, das die Eigenschaften einer einbasischen Säure besitzt. Diese Ansicht wird noch dadurch unterstützt, dafs die zwei Molecule Chlorammonium durch Chlorkalium oder Ammoniumsulfat vertreten werden können. Dafs die mit dem Chlorammonium verbundene Combination wirklich eine einbasische Säure ist, und vielleicht nicht unpassend chlorplatinschweflige Säure genannt werden könnte, ergiebt

sich daraus, dafs in ihr noch ein Atom Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann. Das *Kaliumsalz* dieser Säure erhält man leicht, wenn man die wässerige, stark sauer reagirende Lösung der gelben Nadeln mit Kaliumcarbonat neutralisirt. Unter lebhafter Kohlensäureentwickelung tritt Kalium für Wasserstoff ein. Die neutrale Lösung wurde über Schwefelsäure verdunstet. Sie gestand schliefslich zu einer krystallinisch-faserigen Masse; diese wurde durch Pressen zwischen Papier von anhängender Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt. So gelang es mir, prachtvoll ausgebildete rhombische Krystalle zu erhalten, welche dieselbe gelbe Farbe wie die oben beschriebene Säure besafsen, aber leider an der Luft sehr zerfliefslich waren. Diese Krystalle waren wasserfrei; sie enthielten Platin, Chlor, schweflige Säure, Ammonium und Kalium.

0,905 Grm. dieser Krystalle gaben im Wasserstoffstrom reducirt und dann mit Wasser ausgezogen einen Rückstand von 0,384 Grm. = 42,4 pC. Platin. Aus dem Filtrat wurde das Kalium als Sulfat gewonnen; dessen Gewicht betrug 0,178 Grm. = 8,8 pC. Kalium.

Daraus folgt die Formel : $Pt^{Cl}_{KSO_3} + 2NH_4Cl$.

	berechnet		gefunden
Pt	197,4	42,99	42,4
K	39,2	8,54	8,8
$2NH_4$	36	7,85	—
3Cl	106,5	23,50	—
SO_3	80	17,42	—
	459,1	100,00	

Läfst man auf eine wässerige Lösung der zuerst erwähnten gelben Nadeln einen geringen Ueberschufs von Ammoniakhydrat einwirken, so wird die Flüssigkeit sofort farblos und nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystallinischer weifser Niederschlag ab. Dieser wird in bis zu einigen Millimetern langen Nadeln erhalten, wenn man die verdünnte

Lösung der gelben Prismen mit Ammoniumhydrat erwärmt und nun ruhig erkalten läfst. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser, in dem er fast unlöslich ist, gewaschen und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung erwies sich dann als wasserfrei; sie enthielt kein Chlor.

1,020 Grm. gaben 0,584 Grm. = 57,30 pC. Pt, und 0,7085 Grm. $BaSO_4$ = 23,4 pC. SO_3.

0,3055 Grm. gaben 0,173 Grm. = 57,16 pC. Pt, und 0,210 Grm. $BaSO_4$ = 23,5 pC. SO_3.

0,3190 Grm. gaben 0,182 Grm. = 57,2 pC. Pt.

Die Formel $(NH_3)_4PtSO_3$

	verlangt		gefunden		
Pt	197,4	57,15	57,30	57,16	57,2
SO_3	80	23,16	23,4	23,5	—
$4NH_3$	68	19,69	—	—	—
	245,4	100,00.			

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

$$Pt\overset{Cl}{\underset{HSO_3}{}} + 2NH_4Cl + 5NH_3 = (NH_3)_4PtSO_3 + 3NH_4Cl.$$

Man kann diese Combination auffassen als das Sulfit der Reiset'schen Base, deren Chlorverbindung er erhielt, als er das grüne Magnus'sche Salz mit Ammoniak behandelte.

Die Bildung der gelben Krystalle, welche den Ausgangspunkt für die obigen Verbindungen bildeten, wurde im Eingange dieser Abhandlung so erklärt, dafs zuerst Platinsalmiak in Ammoniumplatinchlorür verwandelt und in diesem Chlor durch HSO_3 vertreten würde. In der That kann man auch aus Ammoniumplatinchlorür direct diese Verbindung erhalten. Die rothen Nadeln des Ammoniumplatinchlorürs lösen sich in schwefliger Säure mit gelber Farbe auf, und bei dem Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk bekommt man direct die gelbe Verbindung. Schon die Farbe und der Habitus der Krystalle liefs kaum an der Identität zweifeln; eine Platinbestimmung ergab 46,6 pC. Pt und bewies, dafs hier die-

selbe Verbindung entstanden war, die oben beschrieben wurde. Der hier eingeschlagene Weg zur Darstellung der chlorplatinschwefligen Säure ist sogar dem zuerst befolgten vorzuziehen; man hat hier nicht die störende Einwirkung von Schwefelsäure zu befürchten, die sich immer bilden mufs, wenn man von dem Platinsalmiak ausgeht.

Wenn aus dem Hydrat der schwefligen Säure der einwerthige Rest HSO_3 für Chlor im Platinchlorür eintreten kann, so liegt die Vermuthung nahe, dafs auch aus Sulfiten solche einwerthige Reste, z. B. NH_4SO_3, für Chlor substituirt werden könnten, dafs man also auf diesem Wege ebenfalls zu neutralen Salzen kommen könnte. Es wurde deshalb Ammoniumplatinchlorür in eine concentrirte Auflösung von neutralem Ammoniumsulfit (dargestellt durch gleichzeitiges Einleiten von feuchter schwefliger Säure und Ammoniak in gewöhnlichen Alkohol) eingetragen; die rothen Krystalle lösten sich leicht, die Lösung war beinahe farblos. Beim allmäligen Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure bildeten sich ganz schwach gelb gefärbte Krystalle, welche dem monoklinen Systeme anzugehören schienen, aber wegen eigenthümlicher Krümmung der Flächen zu einer Messung sich nicht eigneten. Auch in diesen Krystallen wurde Chlor, schweflige Säure, Platin und Ammonium nachgewiesen; aufserdem enthielten sie Krystallwasser, welches sie bei 100 bis 110° ohne weitere Zersetzung abgaben. Ueber Schwefelsäure verwitterten die Krystalle, an der Luft waren sie beständig.

1,0010 Grm. gaben 0,3927 Grm. = 39,2 pC. Pt, 0,2907 Grm. AgCl = 7,1 pC. Cl, 0,9820 Grm. $BaSO_4$ = 81,9 pC. SO_3.

0,885 Grm. verloren bei 100 bis 110° 0,091 Grm. = 10,41 pC. H_2O und gaben 0,190 Grm. = 39,2 pC. Pt.

0,8975 Grm. gaben 0,0995 Grm. = 11,0 pC. NH_4.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:

$$Pt\begin{matrix}Cl\\NH_4SO_3\end{matrix} + (NH_4)_2SO_3 + 3H_2O.$$

		berechnet		gefunden		
Pt	197,4	39,35		39,2	39,2	—
Cl	35,5	7,10		7,1	—	—
$2SO_2$	160	31,98		31,9	—	—
$3NH_4$	54	10,79		—	—	11,0
$3H_2O$	54	10,78		—	10,4	—
	500,9	100,00.				

In dieser Verbindung haben wir also ein Doppelsalz von chlorplatinschwefligsaurem Ammonium mit Ammoniumsulfit.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen habe ich dargestellt, indem ich von dem Ammoniumplatinchlorür ausging. Auch andere Doppelsalze des Platinchlorürs geben diese Molecule. Kaliumplatinchlorid wurde genau in derselben Weise behandelt, wie es oben bei dem Platinsalmiak angegeben ist. Auch hier resultirte eine gelbe Lösung. Aus dieser kamen zuerst grofse farblose rhombische Tafeln von $KHSO_4$; die Mutterlauge von diesen aber wurde syrupdick, ohne zu krystallisiren. Die grofse Krystallisationsfähigkeit des sauren Kaliumsulfates entzog hier also den Platindoppelsalzen die zu ihrer Bildung nöthige Menge von Kalium. Ich suchte nun durch Zusatz von Chlorkalium diesen Verlust zu ersetzen und bekam dann in der That schön orangegelbe Krystalle, welche den zuerst beschriebenen vollständig glichen. Auch diese Krystalle waren wasserfrei, aber zerfliefslich.

0,2785 Grm. gab 0,107 Grm. = 39,09 pC. Pt, 0,238 Grm. AgCl = 21,5 pC. Cl, und 0,127 Grm. $BaSO_4$ = 15,9 pC. SO_3.

Nach diesen Zahlen hat das Salz die Zusammensetzung:

$$Pt\begin{matrix}Cl\\KSO_3\end{matrix} + 2KCl.$$

	berechnet		gefunden
Pt	197,4	39,37	39,09
SO_3	80	15,95	15,90
3 Cl	106,5	21,24	21,5
3 K	117,3	23,44	—
	501,2	100,00.	

Die Lösungen der chlorplatinschwefligsauren Salze werden durch $BaCl_2$ oder $SrCl_2$ nicht gefällt; Bleiacetat aber erzeugt in ihnen einen hellgelben Niederschlag, der alles Platin enthält. Ich werde versuchen, mit Benutzung dieser Salze die Säure selbst zu isoliren.

In dem Platinchlorür können auch beide Chloratome durch solche einwerthige Reste der Sulfite vertreten werden. Man bekommt eine solche Combination, wenn man Ammoniumplatinchlorür mit saurem Ammoniumsulfit behandelt. Die rothen Krystalle der ersten Verbindung lösen sich in einer concentrirten Lösung der letzteren farblos auf, namentlich, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Zuerst kamen aus dieser Lösung Krystalle von NH_4HSO_3, dann aber prachtvoll ausgebildete farblose Nadeln, welche wieder Platin, Chlor, schweflige Säure und Ammoniak enthielten. Auch diese Krystalle waren an der Luft ungemein zerfliesslich. Sie enthalten Krystallwasser, geben dieses erst bei 100° ab. Erwärmt man das Salz höher, so verliert es bei einer Temperatur, die 150° nicht überschreitet, die Hälfte der schwefligen Säure als H_2SO_3. Bei 100° behalten die Krystalle ihren Glanz, werden nur etwas gelb gefärbt; bei 150° aber werden sie matt und dunkelbraun.

1,366 Grm. gaben 0,554 Grm. = 40,6 pC. Pt, 0,811 Grm. AgCl = 14,7 pC. Cl und 1,325 Grm. $BaSO_4$ = 33,2 pC. SO_3.

0,679 Grm. gaben bei 100° 0,024 Grm. = 3,53 pC. H_2O; auf 150° erhitzt verloren sie noch 0,115 Grm. = 16,94 pC. H_2SO_3 (16,4 pC. SO_3); der Rückstand gab dann noch 0,277 Grm. = 40,8 pC. Pt und 0,3439 Grm. $BaSO_4$ = 17,3 pC. SO_3.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$Pt\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix} + 2NH_4Cl + H_2O.$$

	berechnet		gefunden	
Pt	197,4	40,75	40,6	40,7
$2SO_3$	160	33,03	33,2	33,7 (16,4 / 17,3)
2H	2	0,42	—	—
$2NH_4$	36	7,42	—	—
2Cl	71	14,67	14,7	—
H_2O	18	3,71	—	3,53
	484,4	100,00.		

Diese Verbindung bildet sich bei den gemachten Annahmen nach der dritten oben gegebenen Gleichung:

$$(PtCl_2 + 2\,NH_4Cl) + 2\,NH_4.HSO_3 = 2\,NH_4Cl + \left(Pt\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix} + 2\,NH_4Cl\right)$$

In dieser Combination müfsten dann noch zwei Atome Wasserstoff durch Metalle zu vertreten sein, sie müfste sich wie eine zweibasische Säure verhalten. Es war jedoch vorerst nicht meine Absicht, die grofse Anzahl von möglichen Verbindungen dieser Art darzustellen; es lag mir nur daran, die Existenz und Constitution dieser Combinationen festzustellen. Im hiesigen Laboratorium werden über diese Verbindungen, wie über ähnliche Salze vom Iridium, mit denen Claus*) schon früher sich beschäftigte, weitere Untersuchungen angestellt. Ich hoffe auch die Iridiumverbindungen, für welche Claus sehr complicirte Formeln aufstellte, in eine ähnliche Reihe bringen zu können, wie sie für die hier beschriebenen Platincombinationen in folgender Weise aufgestellt werden kann:

$$PtCl_2.2\,NH_4Cl;\ Pt\begin{matrix}Cl\\HSO_3\end{matrix}.2\,NH_4Cl;\ Pt\begin{matrix}Cl\\KSO_3\end{matrix}.2\,NH_4Cl;\ Pt\begin{matrix}Cl\\KSO_3\end{matrix}.2\,KCl;$$

$$Pt\begin{matrix}Cl\\NH_4SO_3\end{matrix}.(NH_4)_2SO_3.$$

Für eine zweite Reihe wäre bisher nur das erste Glied bekannt:

$$Pt\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}.2\,NH_4Cl$$

Carlsruhe, chemisches Laboratorium des Polytechnicums, Juli 1869.

*) Diese Annalen LXIII, 341 und CVII, 135.

Ueber eine neue Bildungs- und Darstellungsweise der Nitrile;

von *L. Henry**).

Man weifs durch die Versuche von Kekulé, mit welcher Leichtigkeit das Phosphorsulfid P_2S_5 seinen Schwefel gegen Sauerstoff umtauscht; man weifs auch, wie geringe Verwandtschaft die Nitrile im Allgemeinen zu dem Schwefelwasserstoff zeigen, sofern die der Reihe der fetten Säuren zugehörigen sich nur sehr schwierig **) mit demselben verbinden und der Schwefelwasserstoff aus den Verbindungen, welche er mit den der Reihe der aromatischen Säuren zugehörigen Nitrilen eingeht, leicht ausgeschieden werden kann.

Es liefs mich diefs die Möglichkeit vermuthen, dafs die *Amide* mittelst Fünffach-Schwefelphosphors zu *Nitrilen* umgewandelt werden können. Bei der Einwirkung dieses Körpers würden die Amide sich zunächst zu *schwefelhaltigen Amiden* oder Schwefelwasserstoffverbindungen der Nitrile umwandeln, und diese Verbindungen sofort sich zu Nitrilen und Schwefelwasserstoff spalten:

$$5\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big) + P_2S_5 = 5\left(\begin{matrix}C_2H_3S\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big) + P_2O_5;$$

$$\begin{matrix}C_2H_3S\\H_2\end{matrix}\Big\}N = C_2H_3N + H_2S.$$

Diese Vermuthung fand bei der Anstellung von Versuchen ihre volle Bestätigung. Bei der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor werden die Amide in der That, und zwar sehr glatt, zu Nitrilen umgewandelt; es bildet sich zu gleicher Zeit Phosphorsäureanhydrid, und Schwefelwasser-

*) Compt. rend. LXVIII, 1273.

**) Bulletin de la société chimique de Paris, 1867, VIII, 291 (vgl. diese Annalen CXLII, 293).

stoff entwickelt sich reichlich. Diese Einwirkung vollzieht sich nicht in der Kälte, aber bei nur wenig erhöhter Temperatur. Ich habe sie bis jetzt für das *Acetamid* und für das *Benzamid* realisirt. Die Verhältnisse, welche ich als die vortheilhaftesten befunden habe, sind die durch die obige Gleichung angegebenen: 1 Mol. Fünffach-Schwefelphosphor auf 5 Mol. Amid. Ich gebe in dem Folgenden einige Einzelnheiten meiner Versuche.

Acetamid. — In eine, wegen des Aufblähens der Masse ziemlich geräumige Retorte, welche mit einem Thermometer versehen ist und mit einem Kühlapparat in Verbindung steht, bringt man das Gemische aus Amid und Fünffach-Schwefelphosphor nach dem oben angegebenen Verhältnifs. Man erwärmt gelinde. Die Masse schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit, und bald beginnt die Reaction mit ziemlicher Lebhaftigkeit; es erfolgt ein lebhaftes Aufbrausen von Schwefelwasserstoff, welches die flüssige Masse zum Aufblähen bringt; zu gleicher Zeit geht eine leicht bewegliche, röthlichgelb gefärbte Flüssigkeit über, und das Thermometer zeigt ungefähr 80°. Wenn diese erste Phase der Operation vorüber ist, so kann man in regelmäfsiger Weise mit der Destillation fortfahren. Die Destillation läfst sich besser im Oelbad als über freiem Feuer zu Ende führen. In der Retorte bleibt eine schwärzliche aufgeblähte feste Masse.

Bei einem meiner Versuche gaben 123 Grm. Acetamid ungefähr 45 Grm. rohes Product; die Destillation war hier so lange fortgesetzt worden, bis das Thermometer auf 100 bis 105° gestiegen war; oberhalb dieser Temperatur geht fast Nichts mehr über. Nach der theoretischen Berechnung hätte die Ausbeute 85 Grm. betragen sollen.

Das Product dieser Destillation, welches stark nach Schwefelwasserstoff riecht, besteht fast ganz aus Acetonitril $(C_2H_3)N$. Um es zu reinigen, habe ich es mit einer con-

centrirten Lösung von Aetznatron geschüttelt, in welcher sich das Acetonitril nur wenig oder gar nicht auflöst, und es dann mit Bleiglätte digeriren gelassen. Mittelst Chlorcalcium getrocknet ging es schon bei der ersten Rectification fast vollständig zwischen 80 und 85° über. Es läfst sich daraus leicht reines, bei 82° siedendes Acetonitril darstellen.

Benzamid. — Ich habe in derselben Weise mit dem Benzamid operirt und nahezu dieselben Erscheinungen constatirt; nur war das Aufblähen der Masse während der ersten Phase der Operation viel geringer. Es beruhte diefs vielleicht darauf, dafs ich mit viel geringeren Quantitäten operirte; es wurde bei meinen Versuchen niemals mehr als 40 Grm. Benzamid angewendet.

Die Operation geht hier mit grofser Regelmäfsigkeit vor sich; es ist eine wahre Destillation. Das bis zu ungefähr 200° (oberhalb dieser Temperatur geht fast Nichts mehr über) destillirende Product ist nur schwach gelblich gefärbt; es ist fast reines, nur mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Benzonitril. Ich habe es mit concentrirter Lösung von Aetznatron geschüttelt; nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium ging es fast ganz bei constant 187° (uncorrigirt) über. Ich habe nur 40 bis 50 pC. von der theoretisch zu erwartenden Ausbeute erhalten.

In der Retorte findet man nach dem Erkalten derselben aufser dem leicht zu unterscheidenden Phosphorsäureanhydrid eine braune Masse, welche zuerst pechartig ist, aber mit der Zeit hart und brüchig wird. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und äufserst schwerlöslich in Alkohol und in Aether; er sublimirt oberhalb 360°. Ich beabsichtige, diesen Rückstand genauer zu untersuchen, aber ich zweifle schon jetzt nicht daran, dafs er das mit dem Benzonitril $(C_7H_5)N$ po-

lymere *Kyanäthen* $(C_2H_3)_3N_3$ sei, welches Cloëz*) entdeckt und beschrieben hat. Dieser Körper entsteht in sehr beträchtlicher Menge, und auf seiner Bildung beruht es, dafs die Ausbeute an Benzonitril bei meinen Versuchen nicht gröfser war.

Im verflossenen Jahre hat ein Schüler Kolbe's, A. G. Bayer, die Existenz der mit dem Acetonitril isomeren Verbindung $(C_2H_3)_3N_3$ kennen gelehrt und die Eigenschaften derselben kurz beschrieben**). Ich beabsichtige, diesen Körper in den Rückständen von meinen Darstellungen des Acetonitrils aufzusuchen; vielleicht beruht es auch auf der Bildung desselben, dafs ich nur etwa 50 pC. und selbst weniger von der Menge Acetonitril erhalten habe, welche sich theoretisch berechnet.

Ich habe mich durch directe Versuche davon überzeugt, dafs es in Beziehung auf die Ausbeute und die Regelmäfsigkeit des Ganges der Operation eher nachtheilig ist, eine gröfsere Menge Fünffach-Schwefelphosphor anzuwenden, als theoretisch nöthig ist.

Wie man bereits bemerkt haben wird, wirkt der Fünffach-Schwefelphosphor schliefslich auf die Amide ebenso ein, wie der Fünffach-Chlorphosphor PCl_5, unter Bildung derselben oder analoger Producte.

Ich will endlich noch bemerken, dafs die Darstellung des Fünffach-Schwefelphosphors nach den vortrefflichen Angaben Kekulé's sehr leicht und rasch vor sich geht, ohne allen Vergleich mit der des Phosphorsäureanhydrids oder des Fünffach-Chlorphosphors, und dafs die, leichte und gefahrlose, Handhabung dieses Körpers weder die Schwierig-

*) Bulletin de la société chimique de Paris, Sitzung vom 9. December 1859 [diese Annalen CXV, 28].

**) Zeitschrift für Chemie, 1868, IV, 514.

keiten noch die Unannehmlichkeiten bietet, welche die der eben genannten beiden anderen Reagentien begleiten und oft so unangenehm machen; auch glaube ich, dafs die hier beschriebene Reaction in gewissen Fällen vortheilhaft als Darstellungsweise der Nitrile benutzt werden kann.

In meinem Laboratorium werden die Versuche fortgesetzt, diese Reaction auch auf andere Verbindungen, als die im Vorstehenden genannten anzuwenden.

Ueber Octylverbindungen;

von *C. Schorlemmer.*

Nachdem ich nachgewiesen hatte, dafs der Octylalkohol, welchen man durch Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron erhält, Methyl-Hexyl-Carbinol, also ein secundärer Alkohol ist, erschien es mir von Interesse, den Octylalkohol, welchen man aus Octylwasserstoff erhält, näher zu untersuchen, und zwar um so mehr, als Cahours und Pelouze angeben *), dafs dieser Alkohol identisch sei mit dem aus Ricinusöl, eine Angabe, welche später von Chapman bestätigt wurde **).

Die Kohlenwasserstoffe, welche ich für meine Untersuchung benutzte, waren *Octan* oder *Octylwasserstoff* aus Steinöl, und das *Octan*, welches ich durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid dargestellt hatte. Diese zwei Kohlenwasserstoffe, sowohl als ihre Derivate zeigen grofse Uebereinstimmung in ihren physikalischen Eigenschaften; ihr verschiedenes chemisches Verhalten jedoch zeigt, dafs dieselben nicht identisch sind.

*) Ann. chim. phys. [4] I, 58.

**) Journ. chem. soc., n. s., III, 296.

Die Angaben über den Siedepunkt des Octan's aus Steinöl schwanken zwischen 116° und 120°; es erscheint jedoch, dafs der Kohlenwasserstoff etwas höher siedet. Bei sehr lange fortgesetzter fractionirter Destillation ging die Hauptmenge zwischen 120° und 125° über; dieselbe wurde längere Zeit mit Salpetersäure erhitzt und dann wiederholt über Natrium fractionirt. Ein beträchtlicher Antheil destillirte nun zwischen 119° und 122°, die bei weitem gröfsere Menge jedoch zwischen 122° und 125°. Letztere wurde durch geeignetes Behandeln mit Chlor in Octylchlorid verwandelt, eine farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit, welche bei 173° bis 176° siedet. Das Chlorid wurde mit concentrirter Essigsäure und Kaliumacetat einige Stunden auf 200° erhitzt, wodurch es vollständig zersetzt wurde. *Das Hauptproduct bestand aus Octylen; Octylacetat hatte sich nur in kleiner Menge gebildet.* Dieser Aether, welcher angenehm obstartig nach Birnen riecht und bei 200° bis 205° siedet, wurde durch Erhitzen mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali in den Alkohol verwandelt, derselbe durch Wasser aus der Lösung ausgefällt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über geschmolzene Pottasche getrocknet. Dieser Alkohol ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei 180° bis 182° siedet und ganz den Geruch des Methyl-Hexylcarbinols besitzt.

Zur Oxydation des Alkohols bediente ich mich einer Lösung, bestehend aus 2 Theilen Kaliumdichromat, 3 Theilen Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser; dieselbe wurde dem Alkohol langsam zugesetzt und dabei die Flüssigkeit so kalt als möglich gehalten. Sobald eine bräunliche Farbe einen kleinen Ueberschufs von Chromsäure andeutete, wurde mit dem Zusatz der Oxydationslösung aufgehört, die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen und dann der Destillation unterworfen. Das saure Destillat wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt; es hatte sich nur wenig

Säure gebildet; das Hauptproduct bestand aus einem neutralen Oele, auf welches Chromsäurelösung in der Kälte keine Einwirkung hatte; es besafs den Geruch des Methylönanthols und verband sich wie dieses mit Natriumbisulfit zu einer krystallisirten Verbindung. Da es keinen constanten Siedepunkt zeigte und die Menge nur wenige Gramme betrug, so untersuchte ich es nicht weiter, sondern oxydirte es mit Chromsäure in der Wärme, destillirte, sättigte das Destillat mit Natriumcarbonat, dampfte die Lösungen der Natriumsalze ein und destillirte sie mit verdünnter Schwefelsäure. Es hatte sich eine ölige Säure gebildet neben Essigsäure; dieselbe wurde durch wiederholte Destillation getrennt, wobei die Essigsäure immer im Rückstand blieb; aus der letzteren stellte ich das krystallisirte Silbersalz dar und bestimmte das Silber darin:

0,3355 Grm. dieses Salzes enthielten 0,2160 Silber.

Berechnet für $C_4H_3AgO_2$	Gefunden
64,67 pC. Ag	64,38 pC. Ag.

Die ölförmige Säure wurde durch Kochen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz verwandelt, welches sich beim Eindampfen der Lösung in Häuten ausschied. Da es nicht zum Krystallisiren zu bringen war, wurde es wieder in Wasser aufgelöst und fractionsweise mit Silber gefällt.

Erste Fraction: 0,1595 Grm. enthielten 0,0754 Silber.

Zweite Fraction: 0,3718 Grm. enthielten 0,1798 Silber.

Berechnet für Silbercaproat	Gefunden	
$C_6H_{11}AgO_2$	1.	2.
48,43 pC. Ag	49,12	48,36.

In der Lösung, aus welcher das letzte Salz gefällt worden war, brachte Silbernitrat weiter keinen Niederschlag hervor; beim Eindampfen schieden sich körnige Krystalle aus, welche aus nicht ganz reinem Silberacetat bestanden.

0,5540 Grm. dieses Salzes enthielten 0,3440 Silber oder 63,23 pC.

Die Siedepunkte des von mir erhaltenen Chlorids und des Alkohols stimmen genau überein mit denen der entsprechenden Verbindungen aus Ricinusöl, der des Acetats ist aber höher; das secundäre Octylacetat siedet nach Bouis bei 193°, was auch mit der Angabe von Cahours und Pelouze stimmt, welche dasselbe aus bei 116 bis 118° siedendem Octan dargestellt hatten. Auch die Oxydationsproducte meines Alkohols sind die des Methylhexylcarbinols. Indessen hatte sich ausserdem auch noch eine kleine Menge einer Säure von der Zusammensetzung der Caprinsäure gebildet; dieselbe war in dem Ueberschusse des Baryumcarbonats enthalten, wohl als ein basisches Salz, welches durch kochendes Wasser nicht ausgezogen wurde; auf Zusatz von Salpetersäure schied sich die Säure als Oel aus; sie wurde abdestillirt, das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt.

Erste Fällung: 0,1344 Grm. gaben 0,0586 Silber.
Zweite „ : 0,0465 Grm. gaben 0,0203 Silber.

Berechnet für $C_8H_{15}AgO_2$	Gefunden 1.	2.
43,02 pC. Ag	42,11	43,87.

Der Alkohol, welchen man aus dem Octan aus Steinöl erhält, scheint hiernach Methylhexylcarbinol zu sein und wäre demnach identisch mit dem, welcher aus Ricinusöl erhalten wird. Ob die geringe Menge von Caprylsäure davon herrührt, dafs nebenbei ein primärer Alkohol in kleiner Menge vorhanden war, oder daher, dafs der Kohlenwasserstoff noch höhere Glieder der Reihe enthielt, wage ich nicht zu entscheiden; aus den nachfolgenden Versuchen jedoch erscheint mir die erstere Ansicht wahrscheinlicher.

Das Octan, welches man durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid erhält, siedet ganz constant bei 124°; das daraus dargestellte Chlorid riecht

nur schwach orangeähnlich und hat den Siedepunkt 174 bis 176°. Mit concentrirter Essigsäure und Kaliumacetat während einiger Stunden auf 200° erhitzt, wird es ebenfalls wie das Chlorid aus Steinöl in Octylacetat und Octylen zersetzt, mit dem Unterschied jedoch, *dafs im letzteren Falle beide Verbindungen sich in gleicher Menge bilden, während im ersteren die Menge des Octylens wenigstens die dreifache von der des Acetats beträgt.*

Das Acetat siedet bei 198 bis 202° und riecht wie das oben beschriebene angenehm nach Birnen. Der daraus durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung dargestellte Alkohol hatte keinen constanten Siedepunkt; er destillirte zwischen 180 und 190°; die Hauptmenge ging zwischen 182 und 186° über; sein Geruch war dem des Methylhexylcarbinols sehr ähnlich. Da ich nur 4 Gramme davon erhielt, so konnte von fractionirter Destillation natürlich keine Rede sein.

Bei der Oxydation dieses Alkohols wurde jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden; das Gefäfs wurde in kaltes Wasser eingetaucht, und die Chromsäurelösung sehr langsam so lange zugesetzt, bis ein geringer Ueberschufs vorhanden war. Um recht entscheidende Resultate zu erhalten, wurden zu derselben Zeit und genau auf dieselbe Weise 4 Grm. Methylhexylcarbinol oxydirt. Die Flüssigkeit wurde unter häufigem Umschütteln einen Tag lang stehen lassen, dann abdestillirt und das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt.

Das Methylhexylcarbinol lieferte wie bei meinen früheren Versuchen als Hauptproduct Methylönanthol, nebst geringen Mengen von Essigsäure und Capronsäure. Die letztere wurde aus dem Natriumsalze mit Schwefelsäure abgeschieden, durch wiederholte Destillation von der Essigsäure getrennt und aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat gefällt; es wurde nur ein Niederschlag erhalten.

0,1113 Grm. dieses Salzes gaben 0,0536 Silber.

Berechnet für $C_8H_{17}AgO_2$	Gefunden
48,43 pC. Ag	48,16 pC.

Der aus dem Kohlenwasserstoffe dargestellte Alkohol dagegen lieferte viel Säure und ebenfalls ein neutrales Oel. *Von Essigsäure war keine Spur nachzuweisen.* Die ölige Säure wurde in das Ammoniumsalz verwandelt und als Silbersalz in zwei Fractionen gefällt:

Erste Fällung: 0,3500 Grm. gaben 0,1700 Silber.
Zweite „ : 0,3090 Grm. gaben 0,1335 Silber.

	Gefunden	
Berechnet für $C_8H_{15}AgO_2$	1.	2.
43,02 pC. Ag	42,86	43,20.

Da sich bei der Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung der Caprylsäure gebildet hatte, so mufste die alkoholische Flüssigkeit einen primären Octylalkohol enthalten. Derselbe scheint verschieden zu sein von dem einzig bis jetzt bekannten, welcher von Zincke aus dem ätherischen Oele der Samen von Heracleum spondylium dargestellt wurde *). Dieses Oel enthält eine grofse Menge eines Octylacetats, welches angenehm nach Apfelsinen riecht, während das meinige einen starken Geruch nach Birnen besitzt. Auch die Siedepunkte der von Zincke erhaltenen Verbindungen sind höher, als die der von mir dargestellten. Die Säure, welche ich durch Oxydation meines Alkohols erhielt, konnte ich wegen der geringen Menge nicht näher untersuchen; dieselbe erstarrte, auf Wasser schwimmend, noch nicht bei 0°, und wäre demnach verschieden von der, welche in Fetten vorkommt, so wie von der, welche Zincke erhielt.

Das neutrale Oel, welches sich neben der Säure gebildet hatte, war offenbar ein Aceton; mit Natriumbisulfit gab es

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, V, 55. [Diese Ann. CLIII, 1].

eine krystallinische Verbindung, und mit Chromsäure in der Wärme oxydirt Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, wahrscheinlich Propionsäure und Valeriansäure. *Essigsäure war nicht nachzuweisen.* Die Silbersalze wurden fractionirt gefällt:

Erste Fällung : 0,1325 Grm. gaben 0,0675 Silber.
Zweite „ : 0,2732 Grm. gaben 0,1385 Silber.
Dritte „ : 0,1562 Grm. gaben 0,0780 Silber.

Berechnet für		Gefunden		
Silbervalerat	Silbercaproat	1.	2.	3.
51,67 pC. Ag	48,43 pC.	50,94	50,69	50,0.

Der Gehalt an Silber stimmt mehr mit Valerat, als mit Caproat; wahrscheinlich war noch etwas Caprylsäure vorhanden, wodurch die Silbermenge zu gering ausfiel.

Die Lösung, aus welcher diese Salze gefällt worden waren, gab weiter keinen Niederschlag mit Silbernitrat; beim Eindampfen schieden sich körnige Krystalle aus.

0,1738 Grm. derselben enthielten 0,1033 Silber, oder 59,43 pC.
Silberpropionat enthält 59,67 pC.

Der von mir untersuchte Alkohol scheint demnach ein Gemische zu sein von einem primären und einem secundären Octylalkohol; letzterer ist bestimmt verschieden von Methylhexylcarbinol; den Oxydationsproducten nach zu urtheilen ist derselbe Aethylamylcarbinol $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\Big\}CHOH$.

Aehnliche Resultate, wie die hier beschriebenen, erhielt ich schon früher bei der Oxydation des Amylalkohols, welchen ich aus Steinöl dargestellt hatte. Neben Valeriansäure gab derselbe Essigsäure, wahrscheinlich auch Propionsäure und aufserdem das Aceton $C_5H_{10}O$ *).

*) Diese Annalen CXLVII, 217.

Die Thatsache, dafs die aus den Kohlenwasserstoffen dargestellten Alkohole bei der Oxydation neben Säuren, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecul haben, auch Acetone liefern, läfst sich wohl nur dadurch erklären, dafs dieselben Gemische von primären und secundären Alkoholen sind. Sehr bemerkenswerth ist jedenfalls, dafs das im Steinöl enthaltene Octan hauptsächlich Methylhexylcarbinol giebt, während, wenn man Methylhexylcarbinol in Octan überführt uud dann daraus wieder den Alkohol darstellt, man ein Gemenge eines primären Octylalkohols mit Aethylamylcarbinol erhält.

Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes bietet jedenfalls grofses Interesse; leider steht derselben die Schwierigkeit im Wege, auf welche ich schon früher aufmerksam gemacht habe, dafs nämlich bei der zeitraubenden Darstellung dieser Alkohole die Ausbeute eine so geringe ist.

Ueber die Derivate des Propans;

von *Demselben.*

II.

Die Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Chlor auf Propan erhält, besteht hauptsächlich aus Propylendichlorid; in kleinerer Menge enthält dieselbe normales Propylchlorid und chlorreichere Substitutionsproducte, welche zwischen 100 und 200° sieden. Um letztere in gröfserer Menge zu gewinnen, leitete ich in den über 80° siedenden Antheil Chlor im directen Sonnenlichte ein, da im zerstreuten kaum

Einwirkung stattfand. Diese Behandlung wurde mehrere Tage lang fortgesetzt und so eine Flüssigkeit erhalten, welche zwischen 120 und 200° siedete. Durch fractionirte Destillation liefs sich daraus kein constant siedendes Product abscheiden; die Hauptfraction destillirte zwischen 150 und 160°. Siedepunkt, Analyse und Reactionen dieser Flüssigkeit zeigten, dafs sie der Hauptsache nach aus *Trichlorhydrin* bestand, gemischt mit chlorreicheren Verbindungen:

0,2750 Grm. gaben 0,8155 Silberchlorid.

Berechnet für $C_3H_5Cl_3$	Gefunden
72,20 pC. Cl	73,34 pC. Cl.

Characteristisch für Trichlorhydrin ist bekanntlich, dafs es beim Erhitzen mit trockenem Aetzkali sich in Chlorwasserstoff und s. g. Zweifach-Chlorwasserstoff-Glycidäther $C_3H_4Cl_2$, welcher bei 100° siedet, zerlegt. Dieses Chlorid verbindet sich direct mit Brom zu der bei 220° siedenden Verbindung $C_3H_4Cl_2Br_2$. Auf die zwischen 150 und 160° siedende Flüssigkeit wirkte Aetzkali beim Erhitzen heftig ein und es destillirte neben Wasser eine schwere ölige Flüssigkeit mit lauchartigem Geruche, welche nach dem Trocknen zwischen 95 und 105° destillirte. Die vorhandenen chlorreicheren Substitutionsproducte wurden bei dieser Reaction unter Abscheidung von Kohle zerstört. Zu dem so erhaltenen unreinen Glycidäther wurde Brom gesetzt, welches sich unter Zischen und Erwärmung damit verband. Die gröfste Menge dieser Verbindung destillirte über 200°; der Antheil, welcher bei 215 und 220° siedete, wurde analysirt:

0,1835 Grm. dieser Verbindung gaben 0,4495 eines Gemisches von Silberchlorid und Silberbromid.

0,2955 Grm. dieses Gemisches hinterliefsen im Wasserstoffstrome geglüht 0,1928 Silber.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	13,28	—
H_4	4	1,48	—
Cl_2	71	26,20	26,3
Br_2	160	59,04	58,2
	271	100,00.	

Hierdurch ist, wie ich glaube, genügend bewiesen, dafs das dritte Substitutionsproduct des Propans aus Trichlorhydrin besteht.

Propan und Aethan zeigen also auch im dritten Substitutionsproducte ein sehr verschiedenes Verhalten; während das erstere Trichlorhydrin bildet, dessen Structur höchst wahrscheinlich die folgende ist: $CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$, giebt Aethan die Verbindung CH_3-CCl_3.

Es ist hier ferner zu bemerken, dafs die Substitutionsproducte des primären Propylchlorids identisch sind mit denen des secundären; denn, wie Linnemann angiebt *), entsteht, wenn man Chlor in Isopropyljodid einleitet, erst das secundäre Chlorid, dann wahrscheinlich Propylendichlorid und zuletzt Trichlorhydrin.

Die Flüssigkeit, aus welcher ich das Trichlorhydrin abgeschieden hatte, behandelte ich wieder mehrere Tage lang mit Chlor im Sonnenlichte und destillirte sie dann. Sie siedete nun zwischen 200 und 250°; der Theil, welcher zwischen 200 und 205° überdestillirte, erstarrte in der Vorlage zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche mit einem öligen Chloride durchtränkt war, von dem sie durch Pressen zwischen Fliefspapier befreit wurde. Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,1462 Grm. gaben 0,5460 Silberchlorid und 0,6035 Silber.
2. 0,1282 Grm. gaben 0,4051 Silberchlorid.

*) Diese Annalen CXXXVI, 48 und CXXXIX, 17.

	gefunden	
berechnet für $C_3H_4Cl_4$	1.	2.
78,01 pC. Cl	78,02	78,24.

Das *Tetrachlorpropan* krystallisirt aus einer heifsgesättigten alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln, von denen meistens vier oder acht zu einem regelmäfsigen Sternchen vereinigt sind. Es riecht stark nach Campher, verflüchtigt sich der Luft ausgesetzt ziemlich schnell; im Probirröhrchen erhitzt schmilzt es und sublimirt dabei aufserordentlich rasch; im zugeschmolzenen Haarröhrchen schmilzt es bei 177° bis 178° und erstarrt wieder vollständig bei 176° bis 175°.

Auf die zwischen 205° und 250° siedende Flüssigkeit wirkte Chlor selbst im stärksten Sonnenlichte und bei Gegenwart von Jod nur sehr langsam ein; auch Behandlung mit Kaliumchlorat und rauchender Salzsäure veränderte den Körper wenig; bei der Destillation ging er nun zwischen 220° und 250° über. Der zwischen 245° und 250° siedende Antheil wurde analysirt :

0,1926 Grm. gaben 0,6580 Silberchlorid und 0,0034 Silber.

Berechnet für $C_3H_2Cl_6$	gefunden
84,86 pC. Cl	85,04 pC.

Diese Verbindung ist demnach *Hexachlorpropan* $C_3H_2Cl_6$, eine schwere, farblose, nach Campher riechende Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung gegen 250° siedet.

Es scheint hiernach, als ob sich im Propan nicht mehr als sechs Atome Wasserstoff direct durch Chlor ersetzen liefsen; diese Beobachtung gewinnt dadurch an Interesse, dafs im Hexylwasserstoff aus Steinöl ebenfalls nicht mehr als sechs Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzbar sind. Pelouze und Cahours geben an, dafs sie als letztes Substitutionsproduct die Verbindung $C_6H_8Cl_6$ erhielten*). Ich

*) Diese Annalen CXXIV, 291.

habe diesen Versuch wiederholt und leitete in reinen Hexylwasserstoff Chlor ein, erst im zerstreuten und dann im directen Sonnenlichte, bis dasselbe durchaus keine weitere Einwirkung zeigte. Ich erhielt so eine schwere farblose Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung kochte und deren Analyse zur obigen Formel führte :

0,1612 Grm. gaben 0,4654 Silberchlorid und 0,0076 Silber.

Berechnet für $C_6H_8Cl_6$	gefunden
72,7 pC. Cl	72,8 pC. Cl

Ueber die Einwirkung des Broms auf Aether;

von *A. Ladenburg* und *H. Wichelhaus*.

Die bekannten Reactionen des Broms auf Kohlenstoffverbindungen sind Substitutionen oder Additionen; man findet das Halogen nach stattgehabter Einwirkung entweder an der Stelle von Wasserstoff, oder als Molecul in die Verbindung eingetreten, welche dadurch aus einer ungesättigten zu einer gesättigten geworden ist.

In der Gruppe von Körpern, welche man unter dem Namen „Aether“ zusammenfafst, führt die Einwirkung von Brom häufig zu anderen Resultaten, indem sich dasselbe mit dem Alkoholradical (z. B. C_2H_5) verbindet, dadurch eine Affinität des Sauerstoffs löst und so eine Umlagerung innerhalb des Moleculs veranlafst, welche dessen Natur eingreifender verändert.

Diese Vorgänge waren bisher nicht studirt; wir haben sie so weit verfolgt, als zur Begründung der angedeuteten Regelmäfsigkeit nothwendig schien, bemerken aber gleich hier, dafs nicht alle Verbindungen, welche gewöhnlich als

Aether aufgefafst werden, unter dem Einfluſs des Broms in dieser Art zerfallen. Unsere Versuche zeigen im Gegentheil, daſs nur eine der beiden Gruppen äthoxylhaltiger Körper dieser Zersetzung unterliegt, diejenige nämlich, welche dem Aether p. exc. am Nächsten steht, wie denn dieser bei Gegenwart von Brom sehr leicht Bromäthyl liefert, während auf Verbindungen, welche das Alkoholradical in einer Carboxylgruppe enthalten, die zu besprechende Reaction nicht anwendbar ist; so erzeugt Essigäther mit Brom kein Bromäthyl, Oxal- und Benzoëäther können stundenlang mit Brom im zugeschmolzenen Rohr erhitzt werden, ohne daſs Bromäthyl nachzuweisen wäre. Dagegen haben wir das Auftreten von Bromäthyl beobachten können bei dem dreibasischen oder Ortho-Ameisensäureäther, dem Ortho-Kohlensäureäther, der Aethylglycolsäure und dem Aethylmilchsäureäther, während Menschutkin*) solches aus $PCl_2OC_2H_5$, Wichelhaus**) aus einer Reihe von Aethern der phosphorigen und Phosphorsäure, und Friedel und Ladenburg***) aus Kieselsäureäther erhielten.

Genau studirt wurde die Reaction nur bei dem Kay'schen Aether, den wir zu diesem Zweck in gröſserer Menge darstellten. Wir bedienten uns dabei nicht der von dem Entdecker angegebenen Methode, welche einen sehr groſsen Ueberschuſs absoluten Alkohols erfordert, sondern lieſsen das Gemisch von Alkohol und Chloroform zu der berechneten Menge Natrium tropfen, die sich unter einer Aetherschicht befand. Die Ausführung der Reaction erfordert einige Aufmerksamkeit, namentlich Anfangs findet sehr lebhafte Einwirkung Statt. Ist dieselbe beendet, so wird zunächst im

*) Diese Annalen CXXXIX, 343.
**) Daselbst, Supplementband VI, 257.
***) Bulletin de la soc. chim. IX, 177.

Wasserbad und dann im Oelbad destillirt; das über 110° Uebergehende wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. Wir erhielten so aus 170 Grm. Natrium (ungefähr 300 Grm. Chloroform und 350 Grm. absolutem Alkohol) 50 Grm. Orthoameisensäureäther, zwischen 146 und 148° siedend. Ein wesentliches Moment bei der Darstellung bildet der Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit.

Brom wirkt schon in der Kälte auf diesen Aether ein. Wir liefsen dasselbe zu dem Aether tropfen, der sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befand. Die Masse erwärmt sich und die Farbe des Broms verschwindet, bis die Menge desselben ungefähr die Hälfte des Aethergewichts beträgt. Wird dann die Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen, so gelingt es leicht, sie in drei Theile zu zerlegen.

Der erste siedet zwischen 40 und 50°; Geruch, specifisches Gewicht und Grünsäumung der Flamme beim Verbrennen characterisiren ihn als Bromäthyl. Das Gewicht dieser Portion ist ungefähr gleich dem des verbrauchten Broms.

Verhältnifsmäfsig gering (5 Grm. aus 50 Grm. Aether) ist die zweite, zwischen 50° und 123° siedende Fraction, während ungefähr dreimal so viel zwischen 123° und 128° übergeht, und daraus die Hauptmenge als eine bei 126° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden kann. Dieselbe ist in allen Eigenschaften mit Kohlensäureäther identisch, dessen Siedepunkt gewöhnlich als zwischen 125° und 126° liegend angegeben wird; wie dieser erzeugt sie mit alkoholischem Kali erhitzt einen Niederschlag von Kaliumcarbonat, der sich mit Säuren unter Aufbrausen zersetzt. Die Verbrennung lieferte folgende Resultate :

0,2413 Grm. Substanz gaben 0,4538 Kohlensäure und 0,1852 Grm. Wasser, oder in Procenten

	gefunden	berechnet für die Formel $CO_3(C_2H_5)_2$
C	50,85	51,25
H	8,48	8,53

Die Bildung von Kohlensäureäther und Bromäthyl aus dreibasischem Ameisensäureäther ist nur verständlich, wenn gleichzeitig Bromwasserstoff austritt. Da nun dieses Gas bei der Reaction nicht entwickelt wurde, so mufste es zersetzend auf noch vorhandenen Kay'schen Aether eingewirkt haben. Die Producte der Reaction sind wahrscheinlich Bromäthyl und ein Körper $C\begin{cases}OH\\(OC_2H_5)_2\\H\end{cases}$. Die letzte Verbindung, welche ein Mittelglied zwischen dem Aethyläther des Methylglycerins (dem Ortho-Ameisensäureäther) und diesem Glycerin selbst ist, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich bei der Destillation in Alkohol und gewöhnlichen Ameisensäureäther umzusetzen :

$$C\begin{cases}OH\\(OC_2H_5)_2\\H\end{cases} = C_2H_5OH + C\begin{cases}H\\OC_2H_5\\O\end{cases}$$

Für diese Annahme spricht zunächst die Beobachtung, dafs Brom auf den zwischen 50° und 100° siedenden Theil unter Bromwasserstoffentwickelung einwirkt, dann der Nachweis, dafs diese Fraction Ameisensäureäther enthält; wird dieselbe mit Kalilauge gekocht, dann mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, so erhält man eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche Silbernitrat reducirt und beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber abscheidet, also Ameisensäure enthält.

Nach diesen Resultaten kann die Einwirkung von Brom auf Orthoameisensäureäther durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$2\,CH(OC_2H_5)_3 + Br_2 = 2\,BrC_2H_5 + CO(OC_2H_5)_2 + CHO(OC_2H_5) + C_2H_6O.$$

Auch der Orthokohlensäureäther wird schon in der Kälte von Brom angegriffen, allein die Reaction wird nur

durch Erwärmen zu Ende geführt. Das Auftreten von Bromäthyl war leicht zu constatiren; daneben bildet sich wieder Kohlensäureäther von denselben Eigenschaften wie oben, und war ferner noch eine geringe Menge hochsiedender, bromhaltiger und zu Thränen reizender Flüssigkeit entstanden, die man wohl als Bromal ansprechen darf. Danach würde Basset's Aether zunächst in Kohlensäureäther und Aether gespalten; der letztere liefert dann mit Brom die bekannten Producte: Bromäthyl und Bromal.

Uebrigens mufs hervorgehoben werden, dafs der gewöhnliche oder Metakohlensäureäther der Einwirkung des Broms nicht widersteht, sondern beim Erwärmen Bromäthyl und Bromal liefert, während Kohlensäure entweicht. Wir erhalten so die zwei analogen Gleichungen:

$$C(OC_2H_5)_4 + Br_x = CO(OC_2H_5)_2 + [(C_2H_5)_2O + Br_x];$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + Br_x = CO_2 + [(C_2H_5)_2O + Br_x].$$

Wir nehmen also an, dafs das Bromäthyl erst bei der Einwirkung des Broms auf Aether entsteht, da die directe Bildung desselben aus Kohlensäureäther mit der oben gegebenen Regel nicht im Einklang stehen würde.

Aethylglycolsäure mit Brom erwärmt lieferte eine dem Gewichte des letzteren entsprechende Menge Bromäthyl; nebenbei wurde wahrscheinlich Glyoxalsäure und Glycolsäure gebildet.

Der Aethylmilchsäureäther wird erst gegen 100° durch Brom angegriffen, und zwar ist eine starke Bromwasserstoffentwickelung bemerkbar; 14 Grm. des Aethers entfärben etwa 17 Grm. Brom. Nach beendigter Einwirkung wurde die Flüssigkeit wiederholt destillirt und so 6 Grm. einer zwischen 40° und 42° siedenden Substanz erhalten, welche die bekannten Eigenschaften des Bromäthyls besafs. Der Rest zeigte keinen constanten Siedepunkt, sondern ging zwischen 120° und 250° über. Er wurde mit Barythydrat gekocht und

auf diese Weise in ein amorphes Barytsalz übergeführt, welches dann weiter in der von Finckh*) angegebenen Weise behandelt wurde. Doch konnte so nur eine flüssige Säure (nicht Uvitinsäure) erhalten werden. Trotzdem erscheint uns die folgende Gleichung als die wahrscheinlichste:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + Br_2 = C_2H_3Br + HBr + \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Daraus würde hervorgehen, dafs das Brom in seiner Reaction auf Aether in manchen Fällen die Umkehr der Veränderung bewirkt, welche man durch nascirenden Wasserstoff bei acetonartigen Körpern hervorruft; der durch das letztere Agens zur Hälfte abgelöste Sauerstoff wird wieder ganz an Kohlenstoff gebunden.

Weitere Beobachtungen über das Hydrogenium;

von *Th. Graham***).

Aus der Verlängerung eines Palladiumdrahtes, wie sie durch die Einschliefsung von Wasserstoff bewirkt wird, war gefolgert worden***), dafs das specifische Gewicht des Hydrogeniums etwas kleiner als 2 sei. Aber es ist jetzt zu bemerken, dafs eine andere, nur halb so grofse Zahl mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus denselben experimentalen Daten abgeleitet werden könnte. Dieses doppelte Resultat ist eine Folge

---

*) Diese Annalen CXXII, 182.

**) Proceedings of the Royal Society XVII, 500.

***) Diese Annalen CL, 353. *D. R.*

von der sonderbaren permanenten Verkürzung, welche für den Palladiumdraht nach dem Austreiben des Wasserstoffs beobachtet wird. Bei einem der früher beschriebenen Versuche verlängerte sich z. B. ein Draht von 609,14^{mm} Länge durch die Beladung mit Wasserstoff auf 618,92^{mm}, und verkürzte sich dann bei dem Austreiben des Wasserstoffs auf 599,44^{mm}. Die Verlängerung betrug 9,78^{mm} und die absolute Verkürzung oder Retraction 9,7^{mm}, was die äufserste Verschiedenheit in der Länge zu 19,48^{mm} ergiebt. Die Verlängerung und die Retraction würden sich hier in der That als gleich grofs herausstellen. Nun ist es gar nicht unmöglich, dafs das dem Draht durch das Hydrogenium hinzugefügte Volum durch die Verlängerung und die Retraction zusammengenommen repräsentirt wird, und nicht durch die Verlängerung allein, wie bisher angenommen wurde. Man braucht nur anzunehmen, dafs die Retraction der Palladium-Molecule in dem Augenblick beginne, wo der Wasserstoff zuerst absorbirt wird, und nicht erst bei dem Austreiben desselben vor sich gehe; denn die Theilchen des Palladiumdrahtes (welche in einem Zustande aufserordentlich grofser Spannung in der Längsrichtung des Drahtes sind) können sich denkbarer Weise ebensowohl bei der Absorption von Wasserstoff als bei dem Austreiben dieses Elementes richten. Es läfst sich in der That theoretisch als sehr wahrscheinlich betrachten, dafs die Beweglichkeit der Palladiumtheilchen durch das erste Eintreten des Wasserstoffs bewirkt werde. Für das Hydrogenium wäre dann anzunehmen, dafs es einen doppelt so grofsen Raum erfülle als ihm früher zugeschrieben worden war, und das specifische Gewicht des Metalls würde sich nur halb so grofs ergeben, als es früher abgeleitet worden war. Für den Versuch, auf welchen eben Bezug genommen wurde, steigt das Volum des Hydrogeniums in der Legirung von 4,68 pC. auf 9,36 pC., und das specifische Gewicht des

Hydrogeniums erniedrigt sich von 1,708 auf 0,854 bei Zugrundelegung der neuen Berechnung. In einer, früher gleichfalls mitgetheilten Reihe von vier Versuchen mit demselben Draht betrügen die Retractionen zusammengenommen etwas mehr als die Verlängerungen zusammengenommen, sofern sich die ersteren auf 23,99^{mm} und die letzteren auf 21,38^{mm} beliefen. Die gemeinsame Inbetrachtnahme dieser Gröfsen würde eine noch beträchtlichere Verringerung der für das specifiche Gewicht des Hydrogeniums anzunehmenden Zahl, nämlich auf 0,8051, ergeben.

Der erste Versuch über die Beladung eines Palladiumdrahtes mit Wasserstoff scheint übrigens der in seinen Resultaten gleichförmigste zu sein. Die spätere Austreibung des Wasserstoffs durch Hitze benachtheiligt die Structur des Drahtes stets mehr oder weniger, und diefs hat dann wahrscheinlich auch nachher Einflufs auf die Regelmäfsigkeit der Ausdehnung in verschiedenen Richtungen. Dafs die Ausdehnung und die Retraction bei einem ersten Versuche gleich grofs sind, scheint auch mit Sicherheit festgestellt zu sein. Diefs ist eine sonderbare moleculare Thatsache, deren volle Bedeutung einzusehen wir noch nicht fähig sind. Zur Verdeutlichung mag ein anderer Versuch hier beschrieben werden, welcher mit einem Draht aus reinem Palladium angestellt wurde. Dieser Draht, welcher noch neu war, nahm eine volle Ladung Wasserstoff, nämlich sein 956,3faches Volum auf, und seine Länge wuchs von 609,585 auf 619,354^{mm}. Die Verlängerung betrug somit 9,769^{mm}. Als nachher der Wasserstoff ausgetrieben worden war, war der Draht dauernd auf 600,115^{mm} verkürzt; also um 9,470^{mm} unter seine Normal- oder erste Länge. Die Verlängerung und die Retraction sind sich also hier bis auf 0,3^{mm} gleich. Die Summe der beiden Längenänderungen ist 19,239^{mm} und repräsentirt die auf dem Hinzukommen von Hydrogenium beruhende Ver-

längerung des Drahtes. Sie repräsentirt eine lineare Ausdehnung von 3,205 pC. oder eine cubische Ausdehnung von 9,827 pC. Die Zusammensetzung des Drahtes ist zu betrachten als dem Volume nach:

Palladium	100,000	o.	90,895
Hydrogenium . . .	9,827	„	9,105
	109,827		100,000.

Das specifische Gewicht des Palladiums war 12,3, das Gewicht des Drahtes 1,554 Grm. und sein Volum 0,126 CC. Der eingeschlossene Wasserstoff mafs 120,5 CC. Das Gewicht desselben würde 0,0108 Grm. betragen, und das Volum des Hydrogeniums 0,012382 CC. (100 : 9,827 = 0,126 : 0,01238). Das specifische Gewicht des Hydrogeniums ist somit $\frac{0{,}0108}{0{,}01238} = 0{,}872$. Dieses Resultat kommt dem vorhergehenden, 0,854, sehr nahe. Nach der älteren Methode berechnet würde der letztbesprochene Versuch für das Hydrogenium das specifische Gewicht 1,708 ergeben.

Es wurde bei früherer Gelegenheit zufällig beobachtet, dafs das mit Silber legirte Palladium noch die Fähigkeit hat, Wasserstoff einzuschliefsen. Es fand sich, dafs diese Eigenschaft den Palladiumlegirungen im Allgemeinen zukommt, wenn die Menge des zweiten Metalles nicht viel über die Hälfte des Gemisches beträgt. Diese Legirungen vergröfsern alle bei der Aufnahme von Wasserstoff ihre Dimensionen. Die Wahrnehmung bot Interesse, dafs für diese Legirungen die Ausdehnung eine gröfsere war, als für reines Palladium (etwa zweifach so grofs), und dafs, als nachher der Wasserstoff durch Hitze ausgetrieben wurde, die Legirung auf ihre ursprüngliche Länge *ohne irgend weitere Kürzung des Drahtes* zurückkam. Die befremdende Retraction des Palladiums war in der That nicht mehr vorhanden.

Die Herren Matthey und Sellon waren so freundlich, die Schmelzung der angewendeten Legirungen für mich, wenn die Menge des Palladiums in denselben beträchtlich war, mittelst Deville's Gasofen auszuführen, in welchem Steinkohlengas mit reinem Sauerstoff verbrannt wird, oder mittelst eines Coaksofens, wenn die Metalle schon bei mäfsig erhöhter Temperatur schmolzen. Die Legirung wurde, wenn diefs möglich war, immer zu einem Drath ausgezogen; war sie indessen nicht genügend ductil, so wurde sie durch Auswalzen in die Form eines dünnen Streifens gebracht. Die durch die Aufnahme von Wasserstoff verursachte Verlängerung wurde, wie bei den früheren Versuchen, durch Messen des über einen getheilten Mafsstab gestreckten Drahtes oder Streifens ermittelt.

1) *Palladium, Platin und Hydrogenium.* — Palladium wurde mit Platin, einem zu derselben Familie gehörenden Metalle, zu einer Legirung zusammengeschmolzen, welche nach der Analyse 76,03 pC. des ersteren und 23,97 pC. des letzteren Metalles enthielt. Diese Legirung liefs sich hämmern und zu Draht ausziehen; ihr specifisches Gewicht war 12,64. Wie reines Palladium absorbirte sie mit grofser Begierde den Wasserstoff, welcher auf ihrer Oberfläche in der sauren Flüssigkeit des Galvanometers frei gemacht wurde.

Ein Draht von 601,845^{mm} Länge wurde auf 618,288^{mm} verlängert, als er sein 701,9 faches Volum Wasserstoff (gemessen bei 0° und 760^{mm} Druck) eingeschlossen enthielt. Diefs ist eine Linearverlängerung von 16,443^{mm} oder 2,732 pC. Es entspricht einer cubischen Ausdehnung von 8,423 pC., und das Product läfst sich als dem Volum nach zusammengesetzt betrachten aus

fixen Metallen	100,000	o. 92,225
Hydrogenium	8,423	o. 7,775
	108,423	100,000.

Die Elemente für die Berechnung des specifischen Gewichtes des Hydrogeniums sind die folgenden, bei Beibehaltung der früheren Annahme, dafs die Metalle ohne Condensation vereinigt seien:

Ursprüngliches Gewicht des Drahtes . . .	4,722 Grm.
Ursprüngliches Volum des Drahtes . . .	0,378 CC.
Volum des ausgezogenen Wasserstoffs . .	264,5 CC.
Gewicht desselben (berechnet)	0,0237 Grm.

Das Volum des Hydrogeniums wird sich zu dem Volum des Drahtes (0,373 CC.) verhalten, wie 8,423 zu 100, d. h. 0,03141 CC. betragen. Endlich wird bei der Division des Gewichtes des Hydrogeniums durch sein Volum, 0,0237 durch 0,03141, das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 0,7545 gefunden.

Als aller Wasserstoff aus dem Drahte durch Rothglühhitze ausgetrieben wurde, kehrte der letztere zu seinen ursprünglichen Dimensionen, so genau sich die Messung nur ausführen liefs, zurück. Die Anwesenheit des Platins scheint auf das Palladium in der Art zu wirken, dafs keine Retraction des Metalles eintritt. Diese Legirung läfst also die wahre Volumvergröfserung erkennen, welche dem Zutreten von Hydrogenium entspricht, ohne dafs die sonderbare Verwickelung durch Retraction des fixen Metalles eintritt. Es ergiebt sich jetzt deutlich, dafs die Retraction des reinen Palladiums bei dem ersten Eintreten von Wasserstoff in dieses Metall statthaben mufs. Die Verlängerung des Drahtes, welche auf dem Zutreten von Hydrogenium beruht, wird dadurch auf etwa die Hälfte ihres Betrages herabgemindert, und das anscheinende Volum des Hydrogeniums in demselben Verhältnisse verkleinert. Dem Hydrogenium wurde in Folge hiervon ein zweifach zu grofses specifisches Gewicht beigelegt.

Die Legirung geht nach dem Austreiben des Wasserstoffs wieder auf ihr ursprüngliches specifisches Gewicht

(12,64) zurück, was anzeigt, dafs dabei das Metall nicht porös hinterbleibt. Es erhielt dabei auch kein Vermögen, Dämpfe zu absorbiren, wie es die Holzkohle besitzt.

Ein Draht aus der jetzt besprochenen Legirung und ein anderer aus reinem Palladium wurden mit Wasserstoff beladen und die Durchmesser beider mittelst eines Mikrometers gemessen. Der aus der Legirung bestehende Draht nahm merklich mehr an Dicke zu, als der aus reinem Palladium bestehende, etwa zweimal so viel; die Ursache ist, dafs der letztere Draht sich, während er sich ausdehnt; zugleich in der Richtung seiner Länge zusammenzieht. Die Ausdehnung beider Drähte mag, um an etwas Gewöhnliches zu erinnern, mit der Vergrößerung des Körpers eines Blutegels bei der Aufnahme von Blut verglichen werden. Diese Vergrößerung ist bei der Palladiumplatinlegirung nach allen Dimensionen gleichförmig; der Blutegel wird größer, jedoch in seiner Form nicht geändert. Aber die Retraction des aus reinem Palladium bestehenden Drahtes läfst sich einer Muskelcontraction des Blutegels vergleichen, bei welcher der Körper kürzer, aber in entsprechendem Mafse dicker wird.

Als derselbe, aus der Palladiumplatinlegirung bestehende Draht ein zweites Mal mit Wasserstoff beladen wurde, vergrößerte er seine Länge von 601,845 auf 618,2^{mm}, d. h. fast genau um eben so viel als das erste Mal. Die Menge des aufgenommenen Gases betrug 258,0 CC. oder das 619,6fache von dem Volum des Drahtes. Das Product kann betrachtet werden als dem Volum nach zusammengesetzt aus

fixen Metallen	92,272
Hydrogenium	7,728
	100,000.

Das aus diesem Versuch sich ergebende specifische Gewicht des Hydrogeniums ist 0,7401. Das Mittel aus den Resultaten der beiden hier mitgetheilten Versuche ist 0,7473.

2) *Palladium, Gold und Hydrogenium.* — Palladium gab bei dem Zusammenschmelzen mit Gold eine weifse Legirung, welche aus 75,21 Theilen des ersteren Metalles und 24,79 Theilen des letzteren bestand, hämmerbar war und zu Draht ausgezogen werden konnte. Ihr specifisches Gewicht war 13,1. Ein 601,85^{mm} langer Draht aus dieser Legirung schlofs sein 464,2 faches Volum Wasserstoff ein und verlängerte sich dabei um 11,5^{mm}. Das ist eine Linearausdehnung um 1,91 pC. und eine cubische Ausdehnung um 5,84 pC. Die resultirende Zusammensetzung nach Volum war somit :

Legirung von Palladium und Gold . .	100,00	o. 94,48
Hydrogenium	5,84	o. 5,52
	105,84	100,00.

Es war ferner :

Das Gewicht des Drahtes	5,334 Grm.
Das Volum desselben	0,4071 CC.
Das Volum des ausgezogenen Wasserstoffs	189,0 CC.
Das Gewicht desselben	0,01693 Grm.

Das Volum des Hydrogeniums berechnet sich zu 0,02378 CC., und das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 0,711. — Der Draht zeigte nach dem Austreiben des Wasserstoffs wieder seine ursprüngliche Länge; es war keine Retraction eingetreten.

Die Resultate eines zweiten Versuches mit demselben Drahte stimmten mit den bei dem vorhergehenden Versuche erhaltenen fast genau überein. Die Verlängerung des 601,85^{mm} langen Drahtes betrug 11,45^{mm}, als das 463,7fache Volum Wasserstoff eingeschlossen war. Dieis ist eine Linearausdehnung von 1,902 pC. und eine cubische Ausdehnung von 5,81 pC. Das Volum des ausgezogenen Wasserstoffs war 188,8 CC., und das Gewicht desselben beträgt 0,016916 Grm. Das Volum des Hydrogeniums berechnet sich zu 0,02365 CC., während das der Palladiumgoldlegirung 0,4071 CC. ist. Hiernach ist das specifische Gewicht des Hydrogeniums 0,715.

Bei einem dritten Versuche, welcher mit einem kürzeren Stücke desselben Drahtes angestellt wurde, nämlich mit einem 241,2^{mm} langen, war die Menge des eingeschlossenen Gases eine annähernd eben so grofse, nämlich das 468fache Volum, und sie vergröfserte sich nicht durch Verlängern des Aussetzens des Drahtes auf die lange Zeit von 20 Stunden. Man kann sonach nicht wohl an der Gleichförmigkeit der Hydrogeniumverbindung zweifeln, da das Volum des eingeschlossenen Gases in den drei Versuchen das 464,2-, 463,7- und 468fache von dem des Drahtes betrug. Die Linearausdehnung war bei dem dritten Versuche 1,9 pC. und somit nahezu eben so grofs wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Man kann vermuthen, dafs das Hydrogenium hier nur mit dem Palladium in directer Verbindung sei, da Gold für sich keine Anziehung zu dem ersteren Elemente zeigt. Bei dem ersteren Versuche ist das Verhältnifs zwischen Hydrogenium und Palladium mit Gold zusammen wie 0,3151 zu 100. Dies giebt 0,3939 Hydrogenium auf 100 Palladium, während sich für 1 Aeq. Hydrogenium 0,939 dieses Körpers auf 100 Palladium berechnen*). Die gefundene Menge Palladium beträgt 0,4195 Aeq., oder 1 Aeq. Hydrogenium auf 2,383 Aeq. Palladium, was 2 Aeq. des ersteren auf 5 Aeq. des letzteren näher kommt als irgend einem anderen Verhältnifs.

Um den kleinsten Goldgehalt zu ermitteln, welcher noch Retraction verhindert, wurde durch Zusammenschmelzen von 7 Theilen Gold mit 93 Theilen Palladium eine Legirung dargestellt, welche das specifische Gewicht 13,05 besafs. Die Metallmasse wurde zu einem dünnen Streifen ausgewalzt und auf nassem Wege mit Wasserstoff beladen. Eine Einschliefsung des 585,44fachen Volums Wasserstoff hatte statt, mit einer 1,7 pC. betragenden Linearausdehnung. Als dann

*) H = 1; Pd = 106,5.

der Wasserstoff durch Hitze ausgetrieben wurde, zeigte sich eine Retraction des Metallstreifens in fast demselben Betrage.

Für eine andere Legirung, welche durch Zusammenschmelzen von 10 Theilen Gold mit 90 Theilen Palladium dargestellt war, betrug die Menge des eingeschlossenen Wasserstoffs das 475fache Volum; die Linearausdehnung war 1,65 pC. Die nach dem Austreiben des Gases gefundene Retraction war nur äufserst gering. Dafür, dafs keine Retraction des Palladiums eintrete, scheinen also etwa 10 pC. Gold in der Legirung erforderlich zu sein.

Eine andere Legirung vom specifischen Gewicht 13,1 und mit 24,79 pC. Gold zeigte, wie bereits angegeben wurde, nach dem Abgeben des Wasserstoffs keine Retraction.

Selbst wenn der Goldgehalt einer Legirung die Hälfte ihres Gewichtes betrug, war dadurch das Vermögen des Palladiums, Wasserstoff einzuschliefsen, nicht wesentlich beeinträchtigt. Eine solche Legirung vermochte ihr 459,9faches Volum Wasserstoff eingeschlossen zu halten, bei einer Linearausdehnung von 1,67 pC.

3) Palladium, Silber und Hydrogenium. — Das Vermögen des Palladiums, Wasserstoff einzuschliefsen, geht, so viel sich ersehen läfst, durch die Legirung jenes Metalles mit erheblich viel mehr als seinem gleichen Gewicht von irgend einem fixen Metalle gänzlich verloren. Palladiumlegirungen, welche 80, 75 und 70 pC. Silber enthielten, schlossen überhaupt keinen Wasserstoff mehr ein.

Eine etwa 50 pC. Silber enthaltende Palladiumlegirung, die in einen dünnen Streifen ausgewalzt war, schlofs ihr 400,6faches Volum Wasserstoff ein. Sie zeigte dabei eine 1,64 pC. betragende Linearausdehnung, und kehrte bei dem Austreiben des Gases zu ihren ursprünglichen Dimensionen zurück, ohne dafs eine Retraction statt hatte. Das specifische

Gewicht dieser Silberpalladiumlegirung war 11,8; das specifische Gewicht des Hydrogeniums leitete sich zu 0,727 ab.

Eine Legirung, welche aus 66 Theilen Palladium und 34 Theilen Silber dargestellt war, hatte das specifische Gewicht 11,45. Sie wurde zu Draht ausgezogen, und es ergab sich, dafs sie das 511,37fache Volum Wasserstoff absorbire. Die Länge des Drahtes nahm von 609,601 auf 619,532^{mm} zu. Diefs ist eine Linearausdehnung von 1,629 pC., oder eine cubische Ausdehnung yon 4,97 pC. Das Gewicht des Drahtes war 3,483 Grm., sein Volum 0,3041 CC. Das absolute Volum des eingeschlossenen Wasserstoffs war 125,1 CC., deren Gewicht 0,01120896 Grm. beträgt. Das Volum des Hydrogeniums war 0,015105 CC. Das specifische Gewicht desselben leitet sich zu 0,742 ab.

Bei einer Wiederholung des Versuches mit einer anderen Portion desselben Drahtes wurde das 407,7fache Volum Wasserstoff eingeschlossen, und der Draht nahm an Länge von 609,601 auf 619,44^{mm} zu. Diefs ist eine Linearausdehnung von 1,614 pC. und eine cubische Ausdehnung von 4,92 pC. Das absolute Volum des eingeschlossenen Wasserstoffgases war 124,0 CC., deren Gewicht sich zu 0,01111 Grm. berechnet. Da das Volum des Hydrogeniums sich zu 0,1496 CC. ergiebt, findet sich für das specifische Gewicht des Hydrogeniums die Zahl 0,741. Die zwei Versuche sind in der That fast identische. Der Draht kehrte in beiden Versuchen nach der Austreibung des Gases zu seiner ursprünglichen Länge zurück.

4) Palladium, Nickel und Hydrogenium. — Die aus gleichen Theilen Palladium und Nickel bestehende Legirung war weifs, hart und leicht dehnsam; ihr specifisches Gewicht war 11,22. Diese Legirung schlofs ihr 69,76faches Volum Wasserstoff ein, mit einer 0,2 pC. betragenden Linearausdehnung. Sie erlitt durch das Austreiben des Gases bei

erhöhter Temperatur keine Retraction unter ihre normale Länge.

Eine Legirung aus gleichen Theilen *Wismuth* und Palladium war eine spröde Masse, welche sich nicht auswalzen liefs. Sie enthielt keinen Wasserstoff eingeschlossen, nachdem sie diesem Gas als die negative Electrode in einer sauren Flüssigkeit während einer Dauer von 18 Stunden ausgesetzt gewesen war. Es dürfte wahrscheinlich sein, dafs Hämmerbarkeit und colloïdaler Character, welche beide Eigenschaften der Wismuthlegirung mangeln, dafür wesentlich sind, dafs Wasserstoff durch eine Palladiumlegirung eingeschlossen werde.

Eine Legirung aus 1 Theil *Kupfer* und 6 Theilen Palladium zeigte sich mäfsig dehnsam, absorbirte aber Wasserstoff nicht in merklicher Menge. Auch die metallischen Blättchen, die bei dem Digeriren dieser Legirung in Chlorwasserstoffsäure zurückbleiben und welche Debray als eine Legirung von Palladium und Kupfer nach bestimmtem Verhältnifs (PdCu) befunden hat, zeigten kein merkliches Vermögen, Wasserstoff einzuschliefsen.

Die Schlufsfolgerungen, welche sich bezüglich des specifischen Gewichtes des Hydrogeniums aus den Versuchen über die Verbindung desselben mit Palladium allein und über die Verbindungen mit Palladiumlegirungen ergeben haben, sind im Folgenden zusammengestellt. Es folgt das specifische Gewicht des Hydrogeniums aus den Versuchen

mit der Verbindung	mit Palladium	zu	0,854	bis	0,872
„ „ „	mit Palladium und Platin .	„	0,7401	„	0,7545
„ „ „	mit Palladium und Gold .	„	0,711	„	0,715
„ „ „	mit Palladium und Silber .	„	0,727	„	0,742

Die Resultate ergeben sich, wie man bemerkt, am Meisten übereinstimmend aus den Versuchen mit den zusammenge-

setzteren Legirungen, bei welchen die Retraction vermieden ist, und sie liegen zwischen 0,711 und 0,7545. Es mögen sich Gründe dafür anführen lassen, dafs das Hydrogenium in etwas condensirtem Zustand in Verbindungen eingehe und dafs somit die kleinste Zahl (0,711) wahrscheinlich der Wahrheit am Nächsten komme. Aber das Mittel aus den zwei unter sich entferntesten Zahlen wird wohl als berechtigtere Ableitung aus den Versuchen mit den zusammengesetzteren Legirungen zu betrachten und die Zahl 0,733 vorläufig als annähernd das specifische Gewicht des Hydrogeniums ausdrückend anzunehmen sein*).

Ich habe an Herrn W. C. Roberts meine Danksagung dafür zu wiederholen, wie er mir für diese Untersuchung schätzbare Hülfe geleistet hat.

Könnte das specifische Gewicht des Hydrogeniums genauer bestimmt werden, so würde die Vergleichung des Atomvolums dieses Elementes mit dem anderer Metalle Interesse bieten. Bei der Unvollkommenheit unserer Kenntnifs mögen noch ein oder zwei Punkte der Beachtung werth sein. Man wird bemerken, dafs das specifische Gewicht des Palladiums 16,78mal gröfser als das des Hydrogeniums, dieses zu 0,733 gesetzt, und 17,3mal gröfser, wenn das letztere specifische Gewicht zu 0,711 angenommen wird. Da nun das Aequivalentgewicht des Palladiums 106,5 ist, so er-

*) Wenn hier versucht ist, eine Eigenschaft des Wasserstoffs für einen nicht darstellbaren Zustand desselben: das specifische Gewicht des starren Wasserstoffs indirect zu ermitteln, so mag daran erinnert werden, dafs die Resultate früherer Untersuchungen dazu leiten, für den starren Wasserstoff die specifische Wärme = 2,3 ungefähr (diese Annalen, Suppl.-Bd. III, S. 321 f. und 328) und für den flüssigen Wasserstoff bei dem Siedepunkte desselben das specifische Gewicht = $\frac{1}{5,5}$ = 0,18 ungefähr (diese Annalen Bd. XCVI, S. 179 und Bd. C, S. 36) zu vermuthen. *Kp.*

giebt sich das Atomvolum desselben für die erstere Annahme bezüglich des specifischen Gewichtes des Hydrogeniums 6,342-, für die zweite Annahme 6,156 mal gröfser als das des Hydrogeniums. Dafür, dafs das Atomvolum des Palladiums genau sechsmal gröfser als das des Hydrogeniums sei, müfste das specifische Gewicht des letzteren 0,693 sein.

Setzt man das specifische Gewicht des Hydrogeniums = 0,7 und das Atomvolum desselben = 1, so berechnen sich die folgenden Resultate. Das Atomvolum des Lithiums wird = 0,826 gefunden und also noch kleiner als das des Hydrogeniums (1). Das Atomvolum des Eisens ist 5,026, das des Magnesiums 4,827, das des Kupfers 4,976, das des Mangans 4,81 und das des Nickels 4,67. Das Atomvolum dieser fünf Metalle ist nahezu fünfmal gröfser als das des Hydrogeniums. Für Palladium hat sich bereits ergeben, dafs sein Atomvolum nahezu das Sechsfache sei. Das Atomvolum des Aluminiums ist nach dieser Scale 7,39, das des Natriums 16,56 und das des Kaliums 31,63.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

43) Beiträge zur Kenntnifs des Selens;

von *B. Rathke**).

Ueber die allotropen Modificationen des Selens und ihr Verhältnifs zu denen des Schwefels.

Das Selen zeigt bekanntlich, wie der Schwefel, allotrope Zustände, und die Modificationen beider Elemente pflegen

*) Auszug aus Dessen Habilitationsschrift.

mit einander verglichen zu werden. Beim Erhitzen auf 100° geht das Selen stets in eine Modification über, welche selbst als feinstes Pulver vollkommen undurchsichtig schwarz erscheint und in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich ist; wird es dagegen über den Schmelzpunkt erhitzt und dann plötzlich abgekühlt, oder wird es aus einer Lösung von seleniger Säure durch schweflige Säure *in der Kälte* reducirt, so erhält man es in einer anderen Modification, von rothem Pulver, in Schwefelkohlenstoff löslich, aus welcher Lösung es in dunkelrothen, monoklinischen Prismen krystallisirt. Man*) pflegt nun wegen dieses Verhaltens gegen Schwefelkohlenstoff das rothe Selen mit dem natürlich vorkommenden oder aus Lösungen krystallisirenden rhombischen (gewöhnlichen) Schwefel zu vergleichen, das schwarze dagegen mit der unlöslichen Modification des Schwefels, welche in dem zähen Schwefel enthalten ist. Es läfst sich indefs zeigen, dafs trotz des verschiedenen Verhaltens gegen dieses Lösungsmittel im Gegentheil das schwarze Selen neben den rhombischen, das amorphe rothe Selen neben den unlöslichen Schwefel gestellt werden mufs. Das krystallisirte rothe Selen möchte dem monoklinischen Schwefel entsprechen. Der Schwefel kann endlich noch in einer vierten Modification auftreten, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist, beim Verdunsten der Lösung aber unlöslich wird, und welche Magnus in dem zähen, Berthelot in dem aus unterschwefligsauren Salzen durch Salzsäure gefällten Schwefel nachgewiesen hat. Dieselbe tritt meistens gleichzeitig mit der unlöslichen auf und mag daher hier mit derselben zusammengefafst werden. Eine ihr entsprechende besondere Modification des Selens ist nicht bekannt.

---

*) Z. B. Mitscherlich, Berthelot.

[Die Angabe Berthelot's, dafs Salzsäure aus der Lösung unterschwefligsaurer Salze zähflüssigen Schwefel abscheidet, welcher in Schwefelkohlenstoff löslich ist, beim Verdunsten der Lösung aber (bis auf einen kleinen Antheil) nicht krystallisirt, sondern als compacte, nun unlösliche Masse zurückbleibt, kann ich durchaus bestätigen. Die Erklärung der auffallenden Erscheinung, dafs er hier zunächst in halbflüssigem Zustande erhalten wird, glaube ich in dem gleichzeitigen Auftreten einer geringen Menge von Chlorschwefel gefunden zu haben, dessen Geruch an demselben zwar schwach, aber unverkennbar bemerkt wird. Den Chlorschwefel in positiverer Weise direct nachzuweisen, ist nicht wohl möglich, da der Niederschlag, welcher in einer HCl und SO^2 enthaltenden Lösung entstanden ist, seiner Beschaffenheit wegen von diesen, an deren Bildung der Chlorschwefel erkannt werden müfste, nicht vorgängig befreit werden kann. Eine indirecte Bestätigung hingegen ist der Umstand, dafs, wie ich gefunden habe, verdünnte *Schwefelsäure* den Schwefel aus unterschwefligsauren Salzen in *fester* Form abscheidet. Er erscheint so als eine eigelbe cohärente spröde Masse. Wird dieselbe gepulvert und mit Schwefelkohlenstoff übergossen, so löst letzterer nur einen kleinen Theil davon, und zwar im krystallisirbaren Zustande; der Rest ballt zu einer halbflüssigen, schmierigen, fadenziehenden Masse zusammen, welche unter Schwefelkohlenstoff in einigen Stunden, an der Luft dagegen in wenigen Augenblicken hart und spröde wird. Offenbar ist es hier der Schwefelkohlenstoff, welcher, wie im vorigen Falle der Chlorschwefel, mit einer eigenthümlichen Modification des Schwefels, indem er von derselben so zu sagen aufgesogen wird, eine taigige Masse bildet; mit seiner Verdunstung wird dieselbe wieder hart. Eine in Schwefelkohlenstoff lösliche, dann unlöslich werdende Modification wird bei Anwendung von Schwefelsäure nicht gebildet.]

Vergleicht man nun die Entstehungsarten der verschiedenen Modificationen des Schwefels und Selens, so ergiebt sich Folgendes.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche und der darin zunächst lösliche, beim Verdunsten der Lösung aber unlöslich werdende Schwefel entstehen hauptsächlich: 1) bei der Zersetzung von unterschwefligsauren Salzen durch Säuren; 2) bei der Zersetzung von Chlorschwefel durch Wasser; 3) bei schneller Abkühlung von stark über seinen Schmelzpunkt erhitztem Schwefel, etwa durch Eingiefsen in Wasser. — Die gleichzeitige Bildung von mehr oder weniger gewöhnlichem Schwefel erklärt sich leicht durch die bekannte grofse Neigung jener unbeständigeren Modificationen, in die beständigste überzugehen.

Bei den analogen Vorgängen wird das Selen stets in der amorphen rothen Modification erhalten, und zwar, da dieselbe beständiger ist, als die entsprechenden Modificationen des Schwefels, rein in dieser. Sie entsteht u. A.: 1) bei der Zersetzung von selendithionigsauren Salzen*) durch Säuren; 2) bei der Zersetzung von Chlorselen durch Wasser; 3) bei schneller Abkühlung von geschmolzenem Selen.

Eben so entstehen die anderen Modificationen in analoger Weise. Bei langsamer Zersetzung der Lösungen von Schwefelalkalien wird der gewöhnliche Schwefel in zuweilen wohlausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten. Die gleiche Zersetzung von Selenkalium liefert schwarzes Selen in deutlichen, wenn auch nicht näher bestimmbaren Krystallchen. Ferner gehen sämmtliche andere Modificationen beider Elemente, bis gegen 100° erwärmt, unter erheblicher Wärmeentwickelung in diese über. Damit in Zusammenhang stehen

*) D. i. der Lösungen von Selen in schwefligsauren Alkalien. Journ. pract. Chem. XCV, 1.

die eigenthümlichen Temperaturerscheinungen, welche, wie bekannt, der bis zum Zähflüssigwerden erhitzte Schwefel bei langsamer Abkühlung zeigt und welche Regnault auch an dem Selen nachgewiesen hat. Der zähe Schwefel, das rothe Selen, welche durch schnelle Abkühlung in ihrer Modification festgehalten worden wären und, dann auf 100° erhitzt, in Folge molecularer Umlagerung Wärmeentwickelung gezeigt hätten, geben bei langsamem Erkalten dieselbe Wärmemenge allmälig aus, indem sie jene Umwandlung erfahren.

Das specifische Gewicht wurde gefunden für Selen: schwarzes 4,80 bis 4,81, rothes, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt 4,46 bis 4,51, rothes, amorph 4,26; für Schwefel: rhombischer 2,07, monoklinischer 1,96, zäher 1,91. Da der zähe Schwefel immer viel des gewöhnlichen enthält, so ist das specifische Gewicht der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification wohl noch um ein nicht Unerhebliches niedriger als 1,91.

Hiernach stellt sich ebenfalls das schwarze Selen neben den rhombischen, das amorphe rothe neben den unlöslichen Schwefel, endlich das krystallisirte rothe Selen, welches von dem amorphen im specifischen Gewicht noch bedeutend differirt, neben den monoklinischen Schwefel.

Ein Vergleich der Modificationen des Selens mit denen des Schwefels lediglich auf Grund ihres Verhaltens gegen Schwefelkohlenstoff ist daher nicht statthaft, denn es steht nicht in Einklang mit den sonstigen Beziehungen, welche sie nach Entstehung und Eigenschaften zeigen. Letztere liefsen mich vermuthen, dafs es Lösungsmittel auch für das schwarze Selen geben werde, dafs man es aus solchen werde krystallisiren und vielleicht Isomorphie mit dem rhombischen Schwefel nachweisen können.

Zunächst machte ich Versuche mit Chlorschwefel, welcher bekanntlich reichliche Quantitäten von Schwefel aufzulösen

vermag, der bei dem Erkalten der warm gesättigten Lösung in rhombischen Krystallen anschiefst. Selen wird von erwärmtem Chlorschwefel allerdings in aufserordentlich grofser Menge aufgenommen, aber nicht in einfacher Lösung, sondern unter Bildung von Chlorselen und Ausscheidung von Schwefel, welcher beim Erkalten statt des Selens auskrystallisirt.

In Chlorselen ist Selen, welcher Modification es auch angehören möge, in sehr grofser Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten nur sehr langsam wieder ab. Mit Selen digerirtes Chlorselen war nach dem Erkalten fast so schwerflüssig wie Glycerin; nach einem Tage hatte sich eine reichliche Menge Selen ausgeschieden; von diesem abgegossen und durch Einschmelzen in ein Glasrohr vor jeder Zersetzung durch Feuchtigkeit geschützt, setzte es in einigen Tagen noch so viel Selen ab, dafs dieses fast das gleiche Volumen einnahm, als die zurückgebliebene, nun wieder ganz leicht beweglich gewordene Flüssigkeit. Das so aus Chlorselen und zwar *in der Kälte* auskrystallisirte Selen gehörte in der That der schwarzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification an. Es bildete aber keine Krystalle, sondern eine traubige Masse, welche unter dem Mikroscop aus kleinen Kügelchen bestehend erschien.

Wie aus Schwefelkohlenstoff rhombischer Schwefel krystallisirt, so war es nicht undenkbar, dafs die entsprechende, die schwarze Modification des Selens, obgleich in jenem unlöslich, doch in Selenkohlenstoff, wenn dessen Darstellung gelänge, löslich und daraus krystallisirbar wäre. Zum Theil deswegen habe ich mich bemüht, diesen Körper zu gewinnen. Die hierzu angestellten Versuche, über welche unten berichtet wird, blieben zwar nicht ganz ohne Resultat; es gelang aber nur, sehr geringe Mengen Selenkohlenstoff gemischt mit grofsen Mengen von Chlorkohlenstoff CCl^4 zu

erhalten. Diese Flüssigkeit aber verhielt sich wie reiner Chlorkohlenstoff, d. h. sie löste rothes Selen in geringer Quantität, schwarzes gar nicht. (Schwefel wird von Chlorkohlenstoff ziemlich reichlich gelöst.)

Ein gutes Lösungsmittel für Schwefel ist auch Schwefeläthyl $S(C^2H^5)^2$; beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung krystallisirt er in rhombischen Pyramiden. Rothes Selen wird davon in geringer Menge, schwarzes nicht gelöst. Selenäthyl $Se(C^2H^5)^2$ hingegen löst beide Modificationen anscheinend in gleicher, wenn auch geringer Menge; werden nämlich zwei damit gefüllte Röhren, in deren eine rothes, in die andere schwarzes Selen gegeben ist, in einem Luftbade neben einander auf eine Temperatur erhitzt, bei der die rothe Modification noch keine Veränderung erleidet (60 bis 70°), so färbt sich das Selenäthyl, welches in reinem Zustande vollkommen farblos ist, in beiden gleich intensiv goldgelb. Einen Versuch, das Selen aus dieser Lösung zu krystallisiren und festzustellen, welche Modification dabei erhalten wird, habe ich der Kostbarkeit des Selenäthyls wegen bei seinem geringen Lösungsvermögen nicht anstellen können.

Von den untersuchten Flüssigkeiten verhielten sich also diejenigen, welche kein Selen enthalten (Chlorkohlenstoff, Schwefeläthyl) gegen das Selen ebenso wie der Schwefelkohlenstoff, d. h. sie lösten die rothe Modification, nicht die schwarze. Dagegen krystallisirte aus dem Chlorselen schwarzes Selen, wie aus dem Chlorschwefel die gewöhnliche (rhombische) Modification des Schwefels, und vom Selenäthyl wurde wenigstens das nachgewiesen, dafs es schwarzes Selen aufzulösen vermag.

Hierdurch scheint mir der einzige, aus dem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff hergenommene Einwand aufgewogen zu sein, welcher gegen die oben behauptete Zusammengehörigkeit des schwarzen Selens mit dem rhom-

bischen Schwefel und des amorphen rothen Selens mit dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel erhoben werden kann. — Was freilich die tiefere Bedeutung, die eigentliche Ursache dieser Analogieen und Gegensätze ist, ob vielleicht Gleichheit, bezw. Verschiedenheit der das chemische Molecul bildenden Atomanzahl (wie letztere für die beiden allotropen Zustände des Sauerstoffs nachgewiesen ist) — darüber lassen sich heute höchstens unbewiesene Vermuthungen aussprechen.

Schwefelselen.

Es erschien von nicht geringem Interesse, die Verbindungen, welche das Selen mit dem ihm so nahe stehenden Schwefel zu erzeugen vermag, nach Zusammensetzung und Krystallform zu untersuchen, um so mehr, als meines Wissens noch die Krystallform keiner Verbindung zweier wenn auch nur in weiterem Sinne isomorpher (d. h. isomorphe Verbindungen liefernder) Elemente bekannt ist, während man mit einiger Wahrscheinlichkeit erwarten durfte, dafs zwischen ihr und der Krystallform der beiden Componenten irgend welche einfache Beziehungen sich herausstellen würden. Fände sich nun z. B., dafs die Verbindung SeS^8 isomorph wäre mit einer Modification des Schwefels, so würde dadurch die Vermuthung nahe gelegt, dafs das Molecul der letzteren aus drei Atomen Schwefel bestehe. Freilich wurde nichts Derartiges gefunden; dagegen führte die Untersuchung zu einem anderen, sehr unerwarteten Resultat.

Es wurden zu einer vorläufigen Probe wenige Gramme der beiden Elemente im Verhältnifs von 1 Atom Selen zu 2 Atomen Schwefel zusammengeschmolzen und die schwarze Schmelze wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, worin sich zwar die letzten Antheile ziemlich träge, doch aber ohne erheblichen Rückstand lösten. Die gesammte Lösung, welche mehrere Pfunde betrug, wurde der Destillation unterworfen,

bis bei der Abkühlung etwas auskrystallisirte. Diese ersten Krystalle waren sehr klein, von dunkelrother Farbe. Die Flüssigkeit, welche die Farbe etwa einer Lösung von saurem chromsaurem Kali besafs, wurde abgegossen, von Neuem eingedampft, von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen wieder abgegossen, und dieses noch einige Male wiederholt. Dabei zeigte sich, dafs jede folgende Fraction aus helleren Krystallen bestand als die vorhergehende, und dafs die Löslichkeit erheblich zunahm. An den einzelnen Krystallen einer und derselben Fraction konnte kein Unterschied der Farbe wahrgenommen werden. Die Gröfse wuchs zunächst mit der Löslichkeit; die letzte Krystallisation aber, welche beim Erkalten der geringen restirenden Menge nun sehr reich gewordener Lösung erhalten wurde, war undeutlich und krümelig und eben so der bei freiwilligem Verdunsten der letzten Mutterlauge bleibende Rückstand, in welchem indefs einige deutliche Kryställchen von Schwefel erkannt werden konnten.

Da auf diese Weise kein einheitliches Product zu erhalten war, so suchte ich das durch Schwefelwasserstoff aus seleniger Säure gefällte Schwefelselen aus Schwefelkohlenstoff zu krystallisiren. H. Rose nimmt zwar an, dieser Niederschlag sei ein blofses mechanisches Gemenge von 1 Atom Selen mit 2 Atomen Schwefel; diese Behauptung stützt sich indefs nur auf den Umstand, dafs derselbe von Ammoniak nicht gelöst wird, während Schwefeltellur darin löslich ist. Aus dem Folgenden geht hervor, dafs er die beiden Elemente in der That in Verbindung enthält.

Um jede Veranlassung zu einer Vereinigung von Schwefel und Selen durch Hitze, wenn sie in dem Niederschlag noch getrennt enthalten wären, zu vermeiden, wurde derselbe in der Kälte erzeugt und nur über Schwefelsäure getrocknet. Er löste sich ebenfalls mit rothgelber Farbe in Schwefel-

kohlenstoff. Die Lösung wurde so weit concentrirt, dafs beim Erkalten einige Kryställchen sich ausschieden, von diesen abgegossen und in einem Kölbchen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es wurden so zwar nur kleine, aber wohlausgebildete und mefsbare Krystalle (1), rhombische Prismen von der Farbe des sauren chromsauren Kali's, erhalten, welche in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich waren. Die abgegossene Mutterlauge gab bei der Verdunstung nur ein undeutlich krystallisirtes, krümeliges Product.

Die (unten mitgetheilte) Analyse der Krystalle ergab 63,86 pC. Se und 35,50 pC. S, woraus bereits folgt, dafs dieselben nicht eine blofse isomorphe Mischung der beiden Elemente darstellten. Denn da 1 Theil Selen etwa die 1000fache Menge Schwefelkohlenstoff zur Lösung erfordert, als 1 Theil Schwefel, so müfste in einer solchen entweder der Schwefel gegen das Selen seiner Menge nach völlig zurücktreten, oder umgekehrt. Auch ist die Form der Krystalle verschieden von den beiden Formen des Schwefels und der (allein bekannten) des rothen Selens. Dieselben sind aber auch nicht reines SeS^2, welche Zusammensetzung 55,42 pC. Se und 44,58 pC. S erfordert. Der durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erzeugte Niederschlag ist also ein Gemisch von einem Schwefelselen, welches mehr Selen enthält, als der Formel SeS^2 entspricht, entweder mit solchem, welches weniger enthält, oder mit freiem Schwefel. Eine Analyse des gesammten durch Verdunstung der Mutterlauge erhaltenen Rückstandes, welcher den Ueberschufs des Schwefels nothwendig in irgend einer Form enthalten mufste, konnte natürlich keine Entscheidung darüber geben, welche dieser beiden Annahmen die richtige ist. Wohlcharacterisirte Producte, welche Garantieen der Reinheit geboten hätten, konnten aber aus demselben nicht weiter ausgesondert werden. Zu völliger Aufklärung der Frage müfste der

Versuch in weit gröfserem Mafsstabe unter Anwendung von vielen Pfunden Schwefelkohlenstoff wiederholt werden. Derselbe wird indefs durch die Untersuchung eines in anderer Weise dargestellten Schwefelselens in befriedigender Weise ergänzt.

Wie nämlich selenige Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so auch schweflige Säure durch Selenwasserstoff:

$$SeO^2 + 2H^2S = 2H^2O + SeS^2$$
$$SO^2 + 2H^2Se = 2H^2O + SSe^2.$$

Mit viel Wasserstoff gemischter Selenwasserstoff wurde erst durch Wasser, dann durch eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure geleitet.

Das Wasser der Waschflasche wurde nur schwach getrübt (in Folge von Oxydation des Gases durch eine geringe Menge von in dem Wasser absorbirter Luft); in der schwefligen Säure entstand ein reichlicher gelbrother Niederschlag. Derselbe wurde, um etwa beigemischtes freies Selen in Schwefelkohlenstoff unlöslich zu machen, lange Zeit mit Wasser gekocht und bei 100° getrocknet. Dann wurde er, zu feinem Pulver zerrieben, so oft mit neuen Mengen Schwefelkohlenstoff digerirt, bis letzterer, mehrere Stunden vor dem umgekehrten Kühler damit gekocht, nur noch schwach gelb gefärbt wurde. Es hinterblieb eine bedeutende Menge eines schwarzen Rückstandes von unlöslichem Selen, von dessen völliger Erschöpfung mit Schwefelkohlenstoff indefs Abstand genommen werden mufste, da die Einwirkung zuletzt aufserordentlich träge erfolgte. Ein Vergleich der Quantität dieses Rückstandes mit der sehr geringen Menge von Selen, welche in der Waschflasche sich ausgeschieden hatte, liefs keinen Zweifel darüber, dafs derselbe ein Product der Reaction war, und nicht etwa einem Luftgehalt der schwefligen Säure seinen Ursprung verdankte, durch welche

ohnehin vor dem Selenwasserstoff lange Zeit reiner Wasserstoff geleitet worden war.

Die erhaltenen, jedesmal stark eingedampften Lösungen wurden vereinigt und in der oben angegebenen Weise durch abwechselndes Concentriren und Abkühlen auf 10° C. zu fractionirter Krystallisation gebracht. Dabei wurden, um die Löslichkeit festzustellen, die nach der ersten Krystallisation erhaltenen Destillate gewogen. Es wurden so erhalten :

Krystalle (2) :

a.	. . . . .		1,18 Grm.
b. Aus 226 Grm.	Schwefelkohlenstoff	von 10° C.	0,86 „
c. „ 89 „	„	„ „ „	1,57 „

Hiernach war von b. 1 Gewichtstheil in 263 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst gewesen, von c. 1 Theil in 57 Theilen. — a. war noch erheblich schwerer löslich als b., aber augenscheinlich leichter als Selen (das bei 0° über 6000 Theile Schwefelkohlenstoff, bei dessen Siedepunkt 1000 Theile zur Lösung erfordert). Dieser verschiedenen Löslichkeit entsprechend war auch das Aussehen der verschiedenen Krystallisationen verschieden. a. bestand aus sehr kleinen, rundlichen, dunkel rubinrothen Krystallen, deren geringe Gröfse nicht gestattete, ihre Form festzustellen; b. aus lebhaft rothen Prismen, deren Winkel gemessen werden konnte; c. aus orangerothen, tafelförmig ausgebildeten dünnen Prismen.

Zur Analyse wurden die Krystalle auf's Feinste zerrieben und das Pulver zu völliger Verflüchtigung von eingeschlossenem Schwefelkohlenstoff einige Tage an der Luft liegen gelassen, dann über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wurde mit einer concentrirten Lösung von reinem Cyankalium einige Stunden digerirt, wobei sie sich vollständig löste, und zwar als Ganzes, nicht in der Weise, dafs zuerst hauptsächlich Selen unter Zurücklassung von Schwefel in Lösung ging.

Nachdem die Flüssigkeit verdünnt worden war, wurde das Selen durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Schwefel durch Einleiten von Chlor in der Hitze in Schwefelsäure verwandelt und diese mit Chlorbaryum gefällt. Die Fällung des Selens wurde bei der ersten Analyse nach dem Vorschlage von Rose durch Wärme beschleunigt und zuletzt gekocht, bis keine Gasentwickelung mehr bemerkt werden konnte, während die Dämpfe in vorgeschlagene Natronlauge traten, um etwa mit verflüchtigten Schwefelcyanwasserstoff aufzufangen. Als der Kolben geöffnet wurde, war starker Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken. Ich überzeugte mich durch einen besonderen Versuch, dafs reines Schwefelcyankalium, mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, Schwefelwasserstoff entwickelt. Offenbar wird durch verdünnte Säure in der Hitze eben so wie durch concentrirte Kohlenoxysulfid entwickelt, welches aber mit dem kochenden Wasser sich sogleich zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff umsetzt. Der durch diesen Umstand bedingte Verlust bei der Analyse ist indefs aufserordentlich gering. Statt 100 pC. wurden 99,93 pC. erhalten. Bei den späteren Analysen wurde das Selen in der Kälte gefällt und, um seiner vollständigen Abscheidung sicher zu sein, erst nach acht Tagen abfiltrirt. Die so erhaltenen Resultate waren aber sogar weniger befriedigend, als das vorige. Ein kleiner Verlust von Schwefel mochte hier vielleicht dadurch verschuldet sein, dafs zur Absättigung der Säure kohlensaures Natron angewandt und erst zuletzt Natronlauge zugefügt wurde, wobei Spuren von Schwefelcyanwasserstoff durch die entweichende Kohlensäure fortgeführt sein mochten.

Daneben wurden zur Controle einige Selenbestimmungen in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, durch Oxydation und Fällung des Selens durch schweflige Säure.

[Dabei wurde ich auf eine Fehlerquelle aufmerksam, welche bei Selenbestimmungen leicht zu den gröbsten Irrthümern führen kann. Bekanntlich kann selenige Säure, welche durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure erhalten worden ist, von letzterer durch blofses Eintrocknen im Wasserbade nicht vollständig befreit werden; es gelingt dieses vielmehr erst, wenn man wieder mit Wasser aufnimmt und nochmals zur Trockne bringt. Im vorliegenden Falle, wo die neben der selenigen Säure gebildete Schwefelsäure es unmöglich machte, die Flüssigkeit zur Trockne einzudampfen, mochte die völlige Entfernung der Salpetersäure noch schwieriger sein. Es wurde daher, um dieselbe zu zerstören, wiederholt mit einigen Tropfen Salzsäure eingedampft, was nach den Angaben von Rose statthaft erscheint, und erst dann durch schweflige Säure das Selen gefällt. Die so gefundenen Selenmengen stimmten unter sich nicht überein und blieben um viele Procente unter den durch die Analyse mittelst Cyankalium gefundenen zurück. Ich habe mich durch einen directen Versuch überzeugt, dafs selenige Säure, mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, sich zu einem grofsen Theil verflüchtigt.

0,2314 Grm. Se wurden im Kölbchen mit rauchender Salpetersäure oxydirt, nach Verjagung der Untersalpetersäure Wasser zugesetzt, im Wasserbade in einem Schälchen zur Trockne gebracht, einmal mit Wasser aufgenommen und wieder abgedampft und darauf 4 mal mit verdünnter Salzsäure zur Trockne gebracht, endlich aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch schweflige Säure das Selen gefällt, bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden nur 0,1038 Grm. = 44,85 pC. des angewandten Selens wieder erhalten.

Um sicher zu sein, dafs der Verlust nicht durch irgend welche andere Ursachen veranlafst sei, wurden zum Vergleich daneben 0,2608 Grm. Se ganz in derselben Weise behandelt, indem man nur statt der Salzsäure gleiche Mengen von Wasser anwandte. Es wurden 0,2572 Grm. = 98,60 pC.

des angewandten Selens wieder erhalten. Bei so anhaltender Erhitzung im Wasserbade (dieselbe wurde im Ganzen 6 Stunden lang fortgesetzt) scheinen also geringe Mengen von seleniger Säure auch bei Vermeidung von Salzsäure sich zu verflüchtigen.

Die hier nachgewiesene Bildung von Chlorselen aus der selenigen Säure hat übrigens nichts Auffallendes, wenn man die grofse Verwandtschaft des Selens zum Chlor und die von Schneider mitgetheilte Thatsache berücksichtigt, dafs die Jodverbindung des Selens sogar aus der wässerigen Lösung von seleniger Säure, bei hinreichender Concentration, durch Jodwasserstoffsäure ausgefällt wird.

Es ist hiernach ganz unstatthaft, Selen durch Königswasser zu oxydiren, wenigstens bei Abwesenheit von Basen. Selenigsaure Salze scheinen der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zu unterliegen, wie sich aus der sehr annähernden Richtigkeit einiger von mir ausgeführten Bestimmungen von Selen in organischen Substanzen ergiebt. So wurden in reinem (farblosem, bei 107 bis 108° siedendem) Selenäthyl $Se(C^2H^5)^2$ durch Oxydation mit Salpetersäure und chromsaurem Kali, 6maliges Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Trockne und Fällen des Selens durch schweflige Säure 57,15 pC. statt 57,82 pC. Se gefunden. Auch als ich bei der Oxydation organischer Substanzen statt des chromsauren Kali's Chromsäure anwandte und zu deren Zersetzung 2 bis 3mal mit Salzsäure abdampfte, wurde bis auf Differenzen von circa 1 pC., welche sich leicht anders erklären, die theoretische Menge Selen gefunden. Es scheint also die selenige Säure auch dann, wenn sie an Chromoxyd gebunden ist, durch Salzsäure nicht frei gemacht und verflüchtigt zu werden. Demnach ist es wahrscheinlich auch statthaft, Selen durch Salzsäure und chlorsaures Kali zu oxydiren. Versuche hierüber habe ich nicht angestellt.]

Bei der Analyse der verschiedenen Proben von Schwefelselen wurden folgende Resultate erhalten.

1. 0,3151 Grm., mittelst Cyankalium analysirt, gaben 0,2012 Se und 0,8145 $BaSO^4$.

2a. 0,3402 Grm. gaben 0,2796 Se und 0,4608 $BaSO^4$.

0,1971 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt, durch SO^3 gefällt, gaben 0,1595 Se.

2b. 0,3324 Grm. gaben 0,2418 Se und 0,6276 $BaSO^4$.

2c. 0,3579 Grm. gaben 0,2312 Se und 0,9004 $BaSO^4$.

0,5696 Grm. gaben 0,3725 Se (heiſs gefällt) und 1,4325 $BaSO^4$.

0,1451 Grm. mit rauchender Salpetersäure oxydirt gaben 0,0928 Se.

	Se^2S	SeS^2	1.	2a.		2b.	2c.		
Se	83,25	55,40	63,86	82,17	80,93	72,74	64,60	65,39	63,95
S	16,75	44,60	35,50	18,60	—	25,93	34,53	34,54	—
	100,00	100,00	99,36	100,77		98,67	99,13	99,93.	

Die Krystalle standen also alle in ihrer Zusammensetzung zwischen Se^2S und SeS^2; die Probe 2a. besafs sehr nahe die Zusammensetzung des ersteren. Ich stehe nicht an, die Krystalle sämmtlich für isomorphe Mischungen dieser beiden Substanzen zu halten; um so weniger, als die Messungen von 1. und 2b., welche in ihrem Selengehalt um circa 9 pC. differiren, keine nachweisbare Differenz der Prismenwinkel ergaben. — Schwefelselen von geringerem Selengehalt, als ihn die fast gleich zusammengesetzten Substanzen 1. und 2c. zeigen, scheint nicht mehr gut krystallisiren zu können, da aus den Mutterlaugen von beiden keine deutlichen Krystalle mehr erhalten wurden.

Der Niederschlag also, welcher durch Selenwasserstoff aus schwefliger Säure gefällt wird und die Gesammtzusammensetzung $2Se + S$ hat, ist nicht reines Se^2S, obgleich dieses in ihm vorwaltet; er ist vielmehr ein Gemisch von Selen (welches bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zu-

rückblieb, da es vorher durch Erhitzen unlöslich gemacht war), Se^2S und SeS^2. Der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff aus seleniger Säure gefällt wird, von der Gesammtzusammensetzung $Se + 2S$, besteht zwar überwiegend aus SeS^2, enthält aber auch Se^2S, und man darf aus der Analogie schliefsen, dafs er daneben nicht ein schwefelreicheres Schwefelselen, sondern freien Schwefel *) enthält, wenn auch dieser, weil er ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löslich ist, nicht, wie das freie Selen, leicht nachgewiesen werden konnte.

Krystalle, in welchen neben Schwefelselen freier Schwefel oder freies Selen angenommen werden müfste, waren nicht erhalten worden (Selen konnten sie auch nicht enthalten, da dieses unlöslich gemacht war), wie denn auch die für diese Elemente bekannten Krystallformen verschieden sind von der, welche an dem Schwefelselen bestimmt wurde. Ich halte indefs die Unmöglichkeit eines solchen Zusammenkrystallisirens durch obige Versuche noch nicht für erwiesen und denke dieselben mit besonderer Berücksichtigung dieser Frage in gröfserem Mafsstabe zu wiederholen.

Die Krystalle 1. zeigten die Flächen (Fig. 1 und 2):

o	*a* :	*b* :	*c*
d	2*a* :	∞*b* :	*c*
p	2*a* :	*b* :	∞*c*
P	*a* :	∞*b* :	∞*c*.

Die Flächen *p* und besonders *P* walten vor.

*) Hieraus würde sich für die analytische Bestimmung des Selens als Schwefelselen die Regel ergeben, letzteres nicht länger als nöthig bei 100° zu trocknen, um nicht wägbare Quantitäten von Schwefel zu verflüchtigen.

Fig. 1.

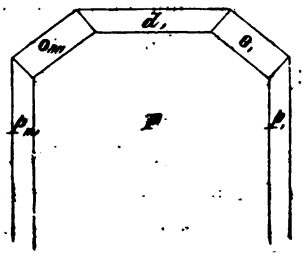
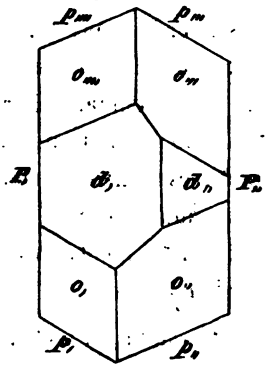


Fig. 2.



Da die Krystalle sehr klein, die Flächen wenig glänzend, etwas gekrümmt und mit kleinen Lamellen belegt waren, so war bei den Messungen wenigstens der untergeordneten Flächen *o* und *d* keine gröfsere Genauigkeit als von etwa $^1/_2$ Grad zu erreichen. Der Berechnung wurden zu Grunde gelegt die Neigungen $p,p_{,,}$, $o,o_{,,}$, $d,d_{,,}$, bestimmt aus dem Mittel dieser Neigungen selbst und derer von *p*, *o* und *d* zu *P*.

$p,p_{,,}$	124°8′ *)	$P,o_{,}$	120°6′ *)
$o,o_{,,}$	119°48′ *)	$P,d_{,}$	109°25′ *)
$o,o_{,,,,}$	123°54′	$p,o_{,}$	129°45′ (beob. 129°48′)
$d,d_{,,}$	141°10′ *)	$o,d_{,}$	148°17′ (beob. 147°53′).
$P,p_{,}$	117°56′ *)		

Aus den Neigungen der Octaëderflächen $o,o_{,,}$ und $o,o_{,,,,}$ berechnen sich die Axenverhältnisse :

$$b = 1{,}06650\ a$$

$$c = 0{,}69059\ a$$

[Mit Zugrundelegung der letzteren ergeben sich aus den Formeln der Flächen *p* und *d* die Neigungswinkel $p,p_{,,} = 123°52'$ (statt 124°8′) und $d,d_{,,} = 141°54'$ (statt 141°10′).]

*) Beobachtet.

An den Krystallen 2*b* konnten nur die Prismenwinkel gemessen werden. Es wurde gefunden im Mittel $p,p_{,,} =$ 123°59′, also ein nur innerhalb der Beobachtungsfehler von dem bei 1. gemessenen 124°8′ abweichender Werth.

Selenkohlenstoff. Selenxanthogensäure.

Selen verbindet sich bekanntlich nicht, wie der Schwefel, in der Glühhitze direct mit Kohle. Ich habe mich überzeugt, dafs, auch wenn man die Dämpfe von seleniger Säure über in einem Porcellanrohr zur hellsten Rothgluth erhitzte Kohlen leitet, nicht das Selen im Momente seiner Reduction mit Kohlenstoff in Verbindung tritt.

Berzelius giebt beiläufig an, dafs bei der Darstellung von Selencyankalium durch Zusammenschmelzen von Selen mit wasserfreiem Blutlaugensalz mit dem entweichenden Stickstoff Dämpfe von Selenkohlenstoff fortgehen, ohne jedoch diese Angabe weiter zu begründen. Der Selenkohlenstoff könnte hier nur aus der Einwirkung von überschüssigem Selen auf in der Reaction gebildetes Kohleeisen entstehen. Ich schmolz daher wasserfreies Blutlaugensalz in einer mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbundenen Retorte mit doppelt so viel Selen zusammen, als zu seiner Verwandlung in Selencyankalium erforderlich gewesen wäre. Es ist mir nicht gelungen, auf diese Weise Selenkohlenstoff zu erhalten; es trat nicht die geringste Menge von Flüssigkeit auf und auch der mir bereits aus den folgenden Versuchen bekannte characteristische Geruch des Selenkohlenstoffs konnte nicht bemerkt werden. Nur ganz zu Ende der Operation trat ein brennbares Gas auf, dessen Menge indefs so gering war, dafs es nur die Vorlage erfüllte und aus deren Tubulus nichts davon entwich. Dem Geruch nach war dasselbe Cyangas. Vielleicht hat die blaue Flamme, mit der es verbrennt, Berzelius veranlafst, Selenkohlenstoffdampf darin anzunehmen.

Dagegen ist es mir gelungen, den Selenkohlenstoff durch Wechselzersetzung aus dem Chlorkohlenstoff CCl^4 darzustellen. — Gegen Schwefel wird das Chlor des Chlorkohlenstoffs ziemlich leicht ausgetauscht. Leitet man seinen Dampf gemischt mit Schwefelwasserstoff durch ein schwach glühendes Rohr, so entsteht, wie Kolbe gezeigt hat, Chlorschwefelkohlenstoff $CSCl^2$. Ebenso erhält man denselben, wenn man Chlorkohlenstoff über gewisse glühende Schwefelmetalle treibt, wobei er grofsentheils sogleich weiter in Schwefelkohlenstoff übergeht. Auch schon bei niedrigerer Temperatur kann Chlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff umgewandelt werden, indem man ihn im zugeschmolzenen Rohr mit Schwefelphosphor auf 200° erhitzt:

$$3\,CCl^4 + 2\,P^2S^5 = 3\,CS^2 + 4\,PSCl^3.$$

Dieselben Reactionen wurden zur Darstellung des Selenkohlenstoffs versucht. Selenphosphor P^2Se^5 mit Chlorkohlenstoff auf 200° erhitzt löst sich darin auf und krystallisirt beim Erkalten in schwarzen Nadeln wieder heraus; eine Einwirkung findet nicht statt. Eben so wenig wirkt der Dampf von Chlorkohlenstoff auf Selenphosphor oder auf Selenmetalle ein, welche sich in einer bis zu beginnendem Glühen erhitzten Glasröhre befinden. Als jedoch *feuchter* Chlorkohlenstoffdampf über erhitzten Selenphosphor geleitet wurde, so dafs er auf den so aus dem letzteren gebildeten Selenwasserstoff im Entstehungsmoment einwirkte, trat die gewünschte Reaction ein. Es entstand nicht, wie nach der Analogie mit dem Schwefel vermuthet werden könnte, Chlorselenkohlenstoff, sondern nur Selenkohlenstoff. Doch ist die Ausbeute aufserordentlich gering.

Zur Darstellung des Selenphosphors wurden 5 Atome Selen mit 2 Atomen amorphem Phosphor aufs innigste gemischt und in kleinen Kölbchen erhitzt. Die Vereinigung geht ruhig vor sich. Die entstandene schwarze glasige

Masse läfst sich nach dem Erkalten nicht vom Gase ablösen und wurde mit diesem in grobe Stücke zerschlagen.

Zur Darstellung des Selenkohlenstoffs wurde folgendermafsen verfahren. Chlorkohlenstoff CCl^4, welcher mit einer Schicht Wasser bedeckt war, damit seine Dämpfe, durch letztere hindurchstreichend, sich mit Wasserdampf beladen könnten, wurde in einem Kolben zu gelindem Sieden gebracht; die Dämpfe strichen durch ein zu beginnender Rothgluth erhitztes Verbrennungsrohr, in dessen vorderem Theil sich Selenphosphor befand und mit dessen hinterem Ende ein als Kühler dienendes weites Glasrohr verbunden war, welches in dem Kork der Vorlage mündete. Ehe mit der Erhitzung begonnen wurde, war der Apparat mit Wasserstoff gefüllt worden, und auch während der Operation wurde aus einem Döbereiner'schen Apparat Wasserstoff in ganz langsamem Strome hindurchgeleitet. Das abgehende Gas strich zur Absorption des Selenwasserstoffs durch Wasser und Kalilauge.

Der Wasserdampf erzeugt aus dem Selenphosphor Phosphorsäure und Selenwasserstoff; letzterer wirkt in der Hitze auf den Chlorkohlenstoff nach der Gleichung

$$CCl^4 + 2H^2Se = CSe^2 + 4HCl,$$

aber nur zu einem kleinen Antheil, während der bei weitem gröfsere Theil verloren geht. Der Chlorkohlenstoff CCl^4 zerfällt bei der eingehaltenen Temperatur zu einem sehr grofsen Theil in die feste Verbindung C^2Cl^6 und Chlor, welches letztere aus dem Selenphosphor und Selenwasserstoff erhebliche Mengen von Chlorselen erzeugt. Man darf die Temperatur nicht gar zu hoch steigern, weil dann der flüssige Chlorkohlenstoff gröfstentheils in den festen verwandelt werden würde, welcher obendrein leicht die Röhren verstopft, so dafs man zur Unterbrechung der Operation genöthigt wird. Man darf indefs andererseits auch nicht diese

Zersetzung gar zu sehr durch Erniedrigung der Temperatur einschränken wollen, weil dann gleichzeitig auch die Bildung des Selenkohlenstoffs auf ein Minimum reducirt wird; das Destillat mufs noch von Chlorselen intensiv roth gefärbt sein. — Nachdem der Chlorkohlenstoff im Laufe einiger Stunden über den Selenphosphor destillirt war, wurde er aus der Vorlage in den Kolben zurückgegeben und die Operation in dieser Weise mehrmals wiederholt *).

Nachdem die Operation eine Woche lang jeden Tag vom Morgen bis zum Abend fortgesetzt worden war und das Volumen des angewandten Chlorkohlenstoffs sich etwa auf ein Fünftel vermindert hatte, wurde die resultirende Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, darauf mehrere Stunden vor dem umgekehrten Kühler mit Wasser gekocht, um das Chlorselen zu zerstören, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt stieg von 77° (dem Siedepunkt des Chlorkohlenstoffs) stetig bis über 100°, in der Retorte blieb fester Chlorkohlenstoff, und auch der höchstsiedende Theil des Destillats liefs, bei Verdunsten einer Probe, viel

*) Da die in dem Verbrennungsrohr sich bildende Lösung von Phosphorsäure zu häufigem Springen desselben Veranlassung gab, versuchte ich, den Selenphosphor ganz aus dem Rohre zu entfernen, und durch Kochen desselben mit Wasser den nöthigen Selenwasserstoff zu erzeugen; die Entwickelung ist dann aber viel zu träge. Andere Methoden der Darstellung sind nicht anwendbar. Das mit weit überwiegenden Mengen von Wasserstoff gemischte Gas, wie es durch Erhitzen von Selen im Wasserstoffstrom erhalten wird, würde bei der langen Dauer der Operation zu viel Chlorkohlenstoff fortführen; jede andere Art aber der Entwickelung würde für den vorliegenden Zweck weitaus zu lebhaft sein. Es wurde auch versucht, Chlorkohlenstoff mit Selenphosphor und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zu erhitzen; es fand aber stets nach einigen Stunden Explosion statt, weil die Umsetzung des Selenwasserstoffs mit dem Chlorkohlenstoff, wenn solche überhaupt stattfand, mit seiner Bildung nicht gleichen Schritt hielt.

davon zurück. Das Destillat ist hell grünlichgelb gefärbt, etwa wie eine Lösung von Blutlaugensalz. Kalilauge, damit gekocht, färbt sich schon in wenigen Minuten dunkelbraun durch Bildung von Selenkalium. Die Flüssigkeit besitzt einen sehr characteristischen unangenehmen Geruch, der in sehr grofser Verdünnung auffallend an Schwefelkohlenstoff erinnert, in gröfserer Concentration aber äufserst stechend ist und auf's Heftigste zu Thränen reizt. Der Geruch des Chlorkohlenstoffs wird, aufser in dem ersten Theil des Destillats, völlig verdeckt. Nichtsdestoweniger verdankt die Flüssigkeit obige Eigenschaften nur sehr geringen Beimengungen von Selenkohlenstoff. Aus der Oxydation einiger Proben mit Salpetersäure und Fällung des Selens durch schweflige Säure ergab sich, dafs sie selbst in ihren reichsten Portionen (den um 90° siedenden) nicht mehr als $1^1/_2$ bis 2 pC. Selenkohlenstoff enthielt, also wesentlich nur aus einer Lösung von mehr oder weniger festem in flüssigem Chlorkohlenstoff bestand.

An eine Reindarstellung durch Fractioniren war unter diesen Umständen nicht zu denken; denn obgleich bei mehreren Darstellungen zusammen circa $^3/_4$ Pfund Chlorkohlenstoff verwandt wurden, habe ich im Ganzen sicher nicht mehr als 2 Gramme, vielleicht nicht einmal 1 Gramm Selenkohlenstoff unter Händen gehabt. Selbst eine concentrirtere Lösung konnte durch fractionirte Destillation nicht erhalten werden. Auch Abkühlen in einer Kältemischung führte nicht zum Ziel. Der Chlorkohlenstoff (Schmelzpunkt $-25°$ nach Regnault) erstarrte zwar gröfstentheils, sog aber die zurückbleibende Flüssigkeit so auf, dafs sie nicht getrennt werden konnte.

Schwefelkohlenstoff zu alkoholischer Kalilösung gefügt erzeugt bekanntlich xanthogensaures Kali

$$CS^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Ka\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\CS\\Ka\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O.\end{matrix}$$

Durch Säuren kann aus diesem Salz die Xanthogensäure als ölige Flüssigkeit abgeschieden werden, welche bei gelindem Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zerfällt. Durch dieselbe Reaction hoffte ich den *Selenkohlenstoff* rein erhalten zu können. Die ihn enthaltende Flüssigkeit wurde mit alkoholischer Kalilösung versetzt, worauf sie sich bald tief roth färbte; dann wurde durch Wasserzusatz der Chlorkohlenstoff ausgefällt. Die klare wässerige Lösung, welche etwas knoblauchartig roch, wurde mit Salzsäure versetzt, wobei sie sich milchig trübte, und zunächst einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Sie nahm dabei sehr deutlich den stechenden Geruch der angewandten Flüssigkeit (d. h. des Selenkohlenstoffs) an. Nach einiger Zeit färbte sie sich dunkler. Als sie mit aufgesetztem Kühlrohr erwärmt wurde, überzog sich der untere Theil desselben und der Hals des Kolbens mit einer dünnen hellbraunen glänzenden Haut, welche vom Glase abgelöst werden konnte, mit blauer Selenflamme brannte, sehr schwer flüchtig und in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Ihre Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend. In der Flüssigkeit schied sich eine dunkle zusammenballende feste Masse aus, welche von einem Oel durchtränkt war. Sie wurde von der wässerigen Flüssigkeit mechanisch getrennt, in ein enges unten zugeschmolzenes Glasrohr gegeben, letzteres in seiner Mitte umgebogen und am anderen Ende ebenfalls zugeschmolzen. Als der die Substanz enthaltende Schenkel durch Wasserdampf erhitzt, der andere kalt gehalten wurde, ging langsam eine goldgelbe Flüssigkeit über von einem scheußlichen, furchtbar intensiven Geruch, der sehr stark an den des Xanthogensäure-Aethers erinnert, denselben aber an Widerlichkeit weit übertrifft. Die zurückbleibende feste Masse sah

kohleartig und amorph aus und enthielt Selen beigemengt. Sie wurde nicht untersucht. Das Destillat wurde in den etwas Chlorcalcium enthaltenden Schenkel eines Rohres, wie das obige, gebracht und nach 24 Stunden in der angegebenen Weise destillirt. Es war mir erst zwei Tage nachher möglich, die Analyse desselben vorzunehmen, nach welcher Zeit es bereits etwas verändert war, da es sich tief roth gefärbt hatte. Die ganze nur sehr geringe Menge wurde zu einer Verbrennung verwandt.

0,0632 Grm. mit einem Gemisch von 5 Theilen CuO und 1 Theil PbO im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,0272 H^2O und 0,0525 CO^2.

	$C^6H^{10}Se^2O$	gefunden
C	24,49	22,67
H	4,15	4,78
Se	64,90	—
O	6,53	—
	100,00.	

Hiernach war die Substanz der nicht ganz reine Aether der der Xanthogensäure entsprechenden Selenverbindung, welche ich als Selenxanthogensäure bezeichnen will.

Es war also jedenfalls nur wenig Selenkohlenstoff regenerirt worden, von welchem etwas noch in jenem Aether enthalten sein mochte, woraus das Deficit der Kohlenstoffbestimmung sich erklären liefse. Etwas Selenkohlenstoff war in der wässerigen Flüssigkeit gelöst geblieben; als diese nämlich mit ganz wenig Chlorkohlenstoff ausgeschüttelt wurde, nahm derselbe die erwähnte grünliche Färbung und den stechenden Geruch an, welche jenem eigenthümlich sind.

Da somit auch die Hoffnung, aus der Selenxanthogensäure den Selenkohlenstoff rein darzustellen, fehlschlug, habe ich überhaupt darauf verzichten müssen, ihn zu isoliren. Dafs er aber bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Selenwasserstoff wirklich gebildet war, scheint mir dadurch

hinreichend erwiesen, daſs die hierbei resultirende Flüssigkeit mit alkoholischem Kali selenxanthogensaures Kali erzeugte, wie die unten folgenden Analysen beweisen. — Es war dieses Salz bei dem oben angegebenen Verfahren nur in Lösung erhalten worden, weil alkoholisches Kali im Ueberschuſs angewandt wurde, und das Salz in Alkohol, selbst wenn er mit viel Chlorkohlenstoff gemengt ist, sich sehr leicht löst. Durch freiwillige Verdunstung einer solchen Lösung wurde es in dem xanthogensauren Kali ähnlichen Nadeln von rothgelber Farbe erhalten.

Zu seiner Reindarstellung wurde zu der den Selenkohlenstoff enthaltenden Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Kali in 100procentigem Alkohol getropft, so lange Ausscheidung eines festen Körpers stattfand; wenige Tropfen genügten. Es fiel das Kalisalz in gelben verfilzten Nädelchen, welche auf einem kleinen Filter gesammelt, mit etwas Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich. Es riecht immer etwas nach Selenxanthogensäureäther, färbt sich nach kurzer Zeit leicht etwas dunkler und ist dann nicht mehr ganz ohne Rückstand in Wasser löslich. In wässeriger alkalischer Lösung mit essigsaurem Blei erwärmt, erzeugt es Selenblei. Seine Lösung entfärbt eine Lösung von Jod in Jodkalium und trübt sich gleichzeitig. Der Vorgang ist offenbar derselbe, welcher bei Zusatz von Jod zu einer Lösung von xanthogensaurem Kali statfindet, wobei Jodkalium gebildet wird und das Supersulfid des Xanthogensäureradicals, $(C^3H^5OS)^2S^2$, niederfällt.

Zur Analyse wurden 0,1460 Grm. des Salzes mit saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bei 200° oxydirt und das Selen durch schweflige Säure gefällt. Es wurden 0,0850 Grm. Se erhalten*).

*) Es fehlt noch an einer ganz befriedigenden Methode der Selenbestimmung in organischen Substanzen; auch das hier an-

0,1260 Grm. mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Bleioxyd im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,0225 H^2O und 0,0555 CO^2. Aus dem im Porcellanschiffchen gebliebenen, 0,0571 Grm. betragenden Rückstand wurden durch Salzsäure weitere 0,0015 CO^2 ausgetrieben, entsprechend 0,0047 kohlensaurem Kali, welche neben 0,0524 selensaurem Kali darin enthalten waren und nach der wahrscheinlichsten Annahme aus dem zur Fällung des Salzes überschüssig angewandten, nicht ganz vollständig fortgewaschenen Kali herstammten. Die Analyse ist daher auf 0,1203 (= 0,1260 — 0,0047) Grm. Substanz berechnet *).

	$C^3H^5Se^2OKa$	gefunden	
C	14,12	—	12,02
H	1,96	—	2,08
Se	62,36	58,21	—
O	6,27	—	—
Ka	15,30	—	15,34
	100,00.		

Die bedeutende Differenz in der Selenbestimmung erklärt sich wohl zum gröfseren Theile daraus, dafs ich, da ich zum ersten Mal eine solche in einer organischen Substanz ausführte, die zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln noch nicht kannte. Eine Wiederholung derselben wäre daher allerdings wünschenswerth gewesen; aber mein Material an Selenkohlenstoff war erschöpft und ich konnte mich nicht entschliefsen, die aufserordentlich mühsame und viel Material kostende Darstellung dieses Körpers noch einmal vorzunehmen,

---

gewandte Verfahren, wie auch die Anwendung von Chromsäure statt des chromsauren Kali's (welche vorzuziehen ist), giebt den Selengehalt stets etwas zu niedrig. Da ich noch damit beschäftigt bin, eine bessere Methode aufzusuchen, so theile ich an dieser Stelle meine bisherigen Erfahrungen nicht mit.

*) Nimmt man dagegen an, dafs das kohlensaure Kali aus selenxanthogensaurem Kali bei der Analyse entstanden ist, so berechnen sich 12,34 C, 2,00 H, 14,76 Ka. Uebrigens mochte das Salz auch mit etwas Chlorkalium, entstanden durch Zersetzung von etwas Chlorkohlenstoff, verunreinigt sein.

um so weniger, als bei derselben ein wiederholtes Einathmen des so furchtbare Zustände hervorbringenden Selenwasserstoffs bei aller Vorsicht nicht ganz zu vermeiden ist. Ein Zweifel über die Zusammensetzung des selenxanthogensauren Kali's und demzufolge über die Existenz des Selenkohlenstoffs scheint mir indeſs auch so ausgeschlossen durch die mitgetheilten Analysen des erwähnten Kalisalzes und des Aethers, wie durch die Darstellungsweise der besprochenen Körper und ihre Eigenschaften. — Nur darauf mag noch hingewiesen werden, daſs neben dem Selenkohlenstoff nicht, wie bei dem Schwefel, eine zwischen ihm und dem Chlorkohlenstoff in der Mitte stehende Verbindung $CSeCl^2$ entsteht. Denn da Chlorschwefelkohlenstoff selbst durch *wässerige* Alkalien sehr leicht schon in der Kälte zersetzt wird, so darf ein Gleiches von dem Chlorselenkohlenstoff (falls ein solcher existirt) erwartet werden, so daſs dessen Anwesenheit eine starke Verunreinigung des Kalisalzes mit Chlorkalium hätte herbeiführen müssen, welche nicht statt hatte.

Versuche zur Darstellung eines Selenteträthyls und Schwefelteträthyls.

Obgleich Schwefel und Selen in den meisten Verbindungen zweiwerthig auftreten, erscheinen sie doch in anderen vierwerthig. So sprechen die Eigenschaften einiger organischen, das zweiwerthige Radical SO^2 enthaltenden Verbindungen mit groſser Entschiedenheit dafür, daſs die beiden freien Affinitäten desselben dem Schwefel angehören, seine Constitution also diese ist : $\begin{matrix} | & & O \\ S & < & | \\ | & & O \end{matrix}$. Die Widerstandsfähigkeit des Diäthylsulfons $(C^2H^5)^2SO^2$ gegen Phosphorchlorid und Kali beweist, daſs dasselbe kein Aethoxyl enthält. Die Eigenschaften der Aethylschwefelsäure $C^2H^5.SO^2.OH$ und ihre Isomerie mit der ätherschwefligen Säure $C^2H^5O.SO.OH$

werden nur durch die Annahme hinreichend erklärt, dafs das Aethyl in der ersteren unmittelbar, in der letzteren durch Sauerstoff an Schwefel gebunden sei. Für diese Betrachtungsweise spricht auch die Entstehung von Diäthylsulfon und Aethylschwefelsäure durch Oxydation resp. von Schwefeläthyl und Mercaptan, bei welcher eine Einschiebung von Sauerstoffatomen zwischen Aethyl und Schwefel nicht wohl anzunehmen ist. — Da ferner die schwefligsauren Salze mit den kohlensauren meistens gleichen Wassergehalt und, wie es scheint, häufig gleiche Krystallform haben, so ist es wahrscheinlich, dafs ihre Constitution dieselbe ist, wie die der kohlensauren Salze, d. h. dafs sie das Radical $\overset{|}{\underset{|}{S}} = O$ enthalten, in welchem der Schwefel vierwerthig ist.

Es sind ferner einige Verbindungen des Schwefels und Selens mit vier monaffinen Elementen und Radicalen bekannt, von denen indefs ungewifs ist, ob sie nicht als sogenannte moleculare Aneinanderlagerungen betrachtet werden können. Das Selenchlorid $SeCl^4$ ist zwar unverändert sublimirbar, aber seine Dampfdichte ist nicht bestimmt. Die hierhergehörigen organischen Verbindungen dagegen zerfallen beim Erhitzen. Das Schwefeläthylbromid $S(C^2H^5)^2Br^2$ ist sehr leicht zersetzbar. Das Selenäthylchlorid $Se(C^2H^5)^2Cl^2$, obgleich sonst weit beständiger, zerfällt doch bei dem Versuche, es zu destilliren; es entweichen Ströme von Chloräthyl, gleichzeitig destillirt etwas einer bräunlichgelben, unangenehm riechenden, selenhaltigen Flüssigkeit über (wahrscheinlich im Wesentlichen $Se(C^2H^5)Cl$), während ein anderer Theil derselben von dem Chloräthyl fortgeführt wird, und in der Retorte bleibt etwas einer dunkelbraunen kohligen Masse und Selen zurück. — Das Triäthylsulfinjodid beginnt schon bei 100° in Schwefeläthyl und Jodäthyl zu zerfallen.

Es wäre somit von nicht geringem Interesse gewesen, ein Schwefel- oder Selentetrāthyl darstellen zu können. Eine solche Verbindung, wenn sie unzersetzt destillirbar wäre, würde schon ohne Dampfdichtebestimmung für eine feste chemische Verbindung angesehen werden müssen; denn wenn sie bei dem Uebergange in den Gaszustand in $(C^2H^5)^2$ und $S(C^2H^5)^2$ resp. $Se(C^2H^5)^2$ zerfiele, so wäre eine Wiedervereinigung dieser Körper bei den schwachen Verwandtschaften des Diäthyls und bei seiner Neigung, in Aethylen und Aethylwasserstoff zu zerfallen, nicht wohl denkbar.

Es wurde zuerst versucht, durch Eintragen von Selenchlorid $SeCl^4$ in Zinkäthyl die Tetrāthylverbindung des Selens darzustellen. Die Reaction war sehr heftig, es entwichen Ströme von Gasen und es wurde unerwarteter Weise viel Selenzink gebildet. Als der Versuch mit Zinkäthyl wiederholt wurde, welches mit seinem 5fachen Volumen Aether verdünnt worden war, wurde als Hauptproduct eine in Wasser sehr leicht lösliche selenhaltige organische Substanz erhalten, deren Reindarstellung indefs durch das gleichzeitig gebildete Chlorzink erschwert wurde. Dasselbe Product wurde leicht rein erhalten, als man statt des Selenchlorids Selenäthylchlorid auf Zinkäthyl wirken liefs.

Die Darstellung des Selenäthyls, welches hierfür den Ausgangspunkt bildet, gelingt am Leichtesten, wenn man Selenphosphor P^2Se^5, welcher von überschüssigem Selen frei ist, in Stücken in eine concentrirte gemischte Lösung von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Kali einträgt und zum Sieden erhitzt. Das Kali erzeugt aus dem Selenphosphor sehr leicht phosphorsaures Kali und Selenkalium, welches letztere mit dem ätherschwefelsauren Kali sich umsetzt unter Bildung von Selenäthyl, das mit den Wasserdämpfen übergeht *),

*) Ein kleiner Theil des Selens geht dabei für die Reaction verloren, indem, wie es scheint, eine Phosphorsäure gebildet wird,

Das von Wöhler zuletzt empfohlene Verfahren, für die Darstellung von Selenäthyl das Selenkalium durch Mischen einer Lösung von selenigsaurem Kali mit Kohlenpulver, Eindampfen und Glühen zu erzeugen, liefert fast gar kein Einfach-Selenkalium. Die von der Kohle hartnäckig zurückgehaltene Feuchtigkeit kann nicht unterhalb der Temperatur ausgetrieben werden, bei welcher die Reduction des seleningsauren Kali's vor sich geht, und wirkt dann oxydirend auf das gebildete Selenkalium, so dafs Mehrfach-Selenkalium entsteht. Gleichzeitig tritt etwas Selenwasserstoff auf. Kocht man die erhaltene Schmelze mit ätherschwefelsaurem Kali, so entsteht fast nur Zweifach-Selenäthyl. Wöhler*) selbst hat auf diese Weise so reines Zweifach-Selenmethyl erhalten, dafs er die Oxydationsproducte des letzteren Körpers als die des Einfach-Selenmethyls beschreibt, welche letzteren in so geringer Menge auftraten, dafs sie übersehen wurden.

Auch auf dem oben angegebenen Wege erhält man das Selenäthyl $Se(C^2H^5)^2$ nicht ganz frei von $Se^2(C^2H^5)^2$, doch kann es durch fractionirte Destillation aus einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse leicht davon getrennt werden. Aus 80 Grm. Selen wurden in dieser Weise 120 Grm. rohes Selenäthyl erhalten, welches durch dreimalige Destillation in 20 Grm. reines Zweifach-Selenäthyl, wenige Gramme eines Gemisches von diesem mit Einfach-Selenäthyl und in ganz reines Einfach-Selenäthyl als Hauptproduct zerlegt werden

in welcher der Sauerstoff theilweise oder ganz durch Selen ersetzt ist. Dieselbe ist nur in ihren Salzen beständig (wie die Schwefelphosphorsäure von Wurtz) und ihr Kalisalz giebt alle Reactionen des Selenkaliums, nur wird es von dem Sauerstoff der Luft nicht angegriffen.

*) Diese Annalen XCVII, 1.

konnte. Letzteres siedet zwischen 107 und 108° (das Zweifach-Selenäthyl bei 186°), ist vollkommen farblos und von fast angenehmem, wenn auch dem des Schwefeläthyls sehr ähnlichem Geruch; die gelbe Farbe und der höchst widerliche Geruch, welche ihm gewöhnlich zugeschrieben werden, gehören dem Zweifach-Selenäthyl an.

Wird das Selenäthyl $Se(C^2H^5)^2$ mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so geht es in salpetersaures Selenäthyl über, aus dessen wässeriger Lösung durch Salzsäure das Chlorid $Se(C^2H^5)^2Cl^2$ als farblose Flüssigkeit gefällt wird (Joy). Enthielt das angewandte Selenäthyl Zweifach-Selenäthyl, so scheiden sich gleichzeitig Krystalle aus, die schon von Joy beobachtet wurden und von denen weiter unten die Rede sein soll. Als das Chlorid in mit Aether verdünntes Zinkäthyl getropft wurde, trat eine ziemlich lebhafte Reaction ein, die jedoch ohne Gasentwickelung verlief, und deren einziges Product ein fester weifser Körper war. Derselbe war sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirte über Schwefelsäure daraus in dünnen Blättern. Sie wurden mit absolutem Alkohol gewaschen, in dem sie fast unlöslich sind, gepreſst und über Schwefelsäure getrocknet.

0,3540 Grm. mit CuO und PbO im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,3858 CO^2 und 0,1800 H^2O.

0,2148 Grm. gaben ebenso 0,2071 CO^2 und 0,1075 H^2O.

0,4622 Grm. mit Chromsäure und Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht bei 200° oxydirt und mit SO^2 gefällt gaben 0,1321 Se.

0,4060 Grm. gaben ebenso 0,1138 Se.

0,3320 Grm. in wässeriger Lösung wurden in der Kälte mit salpetersaurem Silber gefällt und der erhaltene Niederschlag mit sehr verdünnter heifser Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen. Es wurden 0,3515 AgCl erhalten.

0,7640 Grm. in wässeriger Lösung in der Hitze mit kohlensaurem Natron gefällt gaben 0,1145 ZnO.

	$2\,Se(C^2H^5)^3Cl + ZnCl^2$	gefunden					
C	26,67	25,86	26,36	—	—	—	—
H	5,55	5,65	5,58	—	—	—	—
Se	29,44	—	—	28,59	28,03	—	—
Cl	26,29	—	—	—	—	26,19	—
Zn	12,03	—	—	—	—	—	12,02
	100,00						

Es war demnach die Substanz eine Verbindung von Triäthylselenin-chlorid (entsprechend dem Triäthylsulfinchlorid) mit Chlorzink, die sich bei der Einwirkung von Selenäthylchlorid auf Zinkäthyl durch Wechselzersetzung und gleichzeitige Addition der entstandenen Producte gebildet hatte:

$$2\,Se(C^2H^5)^3Cl + Zn(C^2H^5)^2 = 2\,Se(C^2H^5)^3Cl,\,ZnCl^2.$$

Bei Anwendung von Selenchlorid statt des Selenäthylchlorids war die Umsetzung folgende gewesen:

$$2\,SeCl^4 + 3\,Zn(C^2H^5)^2 = 2\,ZnCl^2 + 2\,Se(C^2H^5)^3Cl,\,ZnCl^2.$$

Eine concentrirte wässerige Lösung des Körpers mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt läfst einen Niederschlag fallen, welcher aus Wasser umkrystallisirt verhältnifsmäfsig grofse und schöne Krystalle des Platindoppelsalzes liefert. Eine ebenfalls gut krystallisirende Verbindung von Triäthylsulfinchlorid mit Platinchlorid hat Gahours dargestellt.

Noch stimmt der erhaltene Körper mit den Triäthylsulfinverbindungen in einer Eigenschaft überein, welche bisher an diesen nicht bemerkt worden zu sein scheint. Schüttet man nämlich Jod in die wässerige Lösung, so fällt ein schwarzes Oel aus, welches, je nachdem die Jod- oder Chlorverbindung angewandt wurde, ein höheres Jodid oder Chlorojodid zu sein scheint. Es löst sich schwer in Alkohol und selbst nicht ganz leicht in Aether. Natronlauge und reducirende Mittel, wie schweflige Säure, lösen es wieder farblos auf. Mit Quecksilber geschüttelt liefert es sogleich

einen weifsen, schwer in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, welcher keinen Schwefel (resp. Selen) mehr enthält und Geruch und sonstige Eigenschaften des Quecksilberäthyljodids $Hg(C^2H^5)J$ besitzt. Kocht man das schwarze Oel mit Quecksilberjodid und Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten schöne gelbe Nadeln, welche eine Verbindung von Quecksilberäthyljodid mit Quecksilberjodid zu sein scheinen, da ihre alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt den für ersteres gehaltenen weifsen Körper und Quecksilberjodür erzeugt.

[Eine derartige Verbindung von Quecksilber*methyl*jodid mit Quecksilberjodid wurde zufällig in schönen grofsen Krystallen erhalten, als Jodmethyl in Berührung mit Quecksilber lange Zeit dem Licht ausgesetzt war.]

Auch zur Darstellung eines *Schwefel*äthyls wurden einige, indefs ebenfalls vergebliche Versuche angestellt. Da Chlor- oder Bromwasserstoff aus einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Schwefeläthyl nicht, wie es beim Selenäthyl der Fall ist, ein Chlorid oder Bromid ausfällt, so wurde letzteres direct dargestellt, indem man in mit Aether verdünntes Schwefeläthyl unter starker Abkühlung die nöthige Menge Brom in feinem Strahl einfliefsen liefs. Das so erhaltene Schwefeläthylbromid $S(C^2H^5)^2Br^2$ stellt einen tief gelbrothen krystallinischen Körper, bei einigermafsen starker Verunreinigung durch Substitutionsproducte (wie sie durch zu heftige Einwirkung des Broms veranlafst wird) eine schwere ölige Flüssigkeit dar, von unangenehmem Geruch. Es raucht stark an der Luft, indem es sehr begierig Feuchtigkeit anzieht. Es löst sich etwas in Aether, leicht in wasserfreiem Alkohol, dem es seine Farbe mittheilt. In Wasser löst es sich unter lebhafter Erhitzung vollkommen farblos auf und kann aus dieser Lösung nicht durch Verdunsten derselben wiedergewonnen werden. Durch Jodkalium wird aus der

wässerigen Lösung das Jodid als schwarze Flüssigkeit gefällt, doch kann nur die Hälfte des Bromids in dieses umgewandelt werden. Setzt man mehr als die Hälfte des berechneten Gewichts Jodkalium zu, so wird nichts weiter gefällt, im Gegentheil vermindert sich die Menge des Jodids wieder etwas, indem es davon mit brauner Farbe gelöst wird. Es kann das nur so erklärt werden, dafs das in der Reaction

$$2\,S(C^2H^5)^2Br^2 + 2\,KaJ = S(C^2H^5)^2J^2 + S(C^2H^5)^2Br^2 + 2\,KaBr$$

gebildete Bromkalium mit dem Rest des Bromids eine Verbindung eingeht, welche von Jodkalium nicht angegriffen wird.

Wegen der physikalischen Eigenschaften des Schwefeläthylbromids, welche dasselbe dazu wenig geeignet machen, liefs man nicht dieses, sondern das Jodid auf überschüssiges Zinkäthyl wirken, welches mit Aether verdünnt war. Die Reaction ging ruhig und ohne Gasentwickelung vor sich. Es bildeten sich zwei farblose Flüssigkeitsschichten, von denen die untere ein Gemisch von Schwefeläthyl, Jodäthyl, Jodzink und Zinkäthyl, die obere eine ätherische Lösung derselben Körper war. Bei längerem Stehen bildeten sich in beiden Schichten Krystalle von Triäthylsulfinjodid. Beide Flüssigkeiten wurden getrennt mit Wasser behandelt, und das Ungelöste der Destillation unterworfen, wobei sich aus dem Gange des Thermometers ergab, dafs es (nach Entfernung des Aethers) lediglich aus gleichen Moleculen Schwefeläthyl und Jodäthyl bestand; als es einige Wochen sich selbst überlassen wurde, erstarrte es vollständig zu Triäthylsulfinjodid.

Es wurde endlich noch versucht, durch Erhitzen dieses letzteren Körpers mit Zinkäthyl auf 150° in zugeschmolzenen Röhren Schwefelteträthyl darzustellen nach der Gleichung

$$2\,S(C^2H^5)^3J + Zn(C^2H^5)^2 = 2\,S(C^2H^5)^4 + ZnJ^2.$$

Es zerfiel dabei ein Theil des Jodids in Schwefeläthyl und Jodäthyl; das Zinkäthyl wurde nicht angegriffen.

Versuche, einen Körper $S(C^2H^5)^2(O.C^2H^5)^2$ darzustellen, haben noch zu keinem bestimmten Resultat geführt.

Aethylselenige Säure.

Joy*) giebt an, dafs, als er Selenäthyl mit verdünnter Salpetersäure behandelte und dann Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, neben dem als Oel niederfallenden Selenäthylchlorid eine geringe Menge von farblosen Krystallen entstand, welche er analysirt hat, ohne jedoch aus der Analyse eine Formel abzuleiten. Später versuchten Wöhler und Dean**) die salzartigen Verbindungen des Selenmethyls darzustellen, fanden aber, dafs dieses sich ganz anders verhalte, als die Aethylverbindung. Durch Salpetersäure wurde nämlich daraus eine Säure gebildet, welcher die Verfasser die Formel $HO + C^2H^3O, 2SeO^2$ ***), d. i. nach jetziger Schreibweise $CH^3.SeO^2.OH$ ertheilen, wonach sie die Methylselensäure wäre, entsprechend der Aethylschwefelsäure, welche durch Oxydation von Mercaptan oder Zweifach-Schwefeläthyl entsteht. Durch Verdunsten der mit Chlorwasserstoffsäure vermischten Lösung erhielten sie Krystalle, denen sie auf Grund der Analyse die Formel $HO + C^2H^2Cl, 2SeO^2$ ***) geben, welche sich mit den heutigen Anschauungen nicht in Uebereinstimmung bringen läfst. Von den von Joy beschriebenen Krystallen vermuthet Wöhler, dafs sie die entsprechende Aethylverbindung seien.

Die Verschiedenheit im Verhalten des Selenmethyls und Selenäthyls gegen Salpetersäure ist aber offenbar nur eine

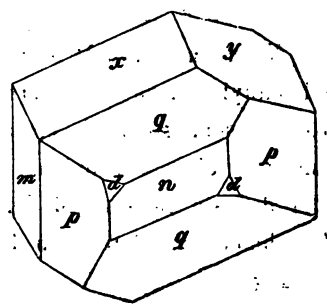
*) Diese Annalen LXXXVI, 35.

**) Daselbst XCVII, 1.

***) O = 8, C = 6, Se = 40.

scheinbare, darauf beruhend, dafs das angewandte Selenmethyl nicht $Se(CH^3)^2$, sondern $Se^2(CH^3)^2$ war. Schon die Analogie des durch Salpetersäure daraus erzeugten Productes mit der Aethylschwefelsäure, welche in ganz gleicher Weise aus dem Zweifach-Schwefeläthyl erhalten wird, mufs zu dieser Vermuthung führen. Ferner beschreiben Wöhler und Dean das Selenmethyl als ein röthlichgelbes Liquidum, während das Selenäthyl $Se(C^2H^5)^2$, wie oben erwähnt, farblos ist. Jeder Zweifel aber wird dadurch beseitigt, dafs, als ich zur Darstellung des letzteren Körpers dasselbe Verfahren einschlug, durch welches Wöhler und Dean ihr Selenmethyl dargestellt haben und welches oben besprochen wurde, ebenfalls eine röthlichgelbe Flüssigkeit erhalten wurde, welche mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure behandelt nur Spuren des ölförmigen Selenäthylchlorids, dagegen als Hauptproduct die von Joy beschriebenen Krystalle lieferte. Aus der wässerigen Lösung derselben fällt schweflige Säure reines Zweifach-Selenäthyl, dessen Siedepunkt bei 186° gefunden wurde. Um dieselben rein zu erhalten, wurden sie in Wasser gelöst, die Lösung mit der Mutterlauge vereinigt und zur Entfernung des in Wasser und Salzsäure nicht unlöslichen Selenäthylchlorids wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, hierauf über Schwefelsäure eingedunstet. Man erhält so sehr schöne und verhältnifsmäfsig grofse farblose monoklinische Krystalle (Fig. 3), für welche die beiden Paare der zuweilen ziemlich grofs ausgebildeten Flächen d sehr characteristisch sind, welche, soweit das Auge es beurtheilen kann, als gleichseitige Dreiecke erscheinen.

Fig. 3.



Diese Krystalle durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser, worin sie sehr leicht löslich sind, zu reinigen, gelingt nicht gut, weil die Lösung stark zu kriechen beginnt, vielleicht in Folge einer Substanzänderung durch Verlust von Chlorwasserstoff. Setzt man dagegen zu der Flüssigkeit Salzsäure in nicht zu geringer Menge, so macht sich dieser Uebelstand nicht geltend und noch die letzten Tropfen liefern wohlausgebildete Krystalle. Dieselben verändern sich über Schwefelsäure nicht. Zur Analyse wurden sie gepulvert, gepreſst und über Schwefelsäure getrocknet.

0,2907 Grm. mit CuO und PbO im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,1396 CO^2 und 0,0989 H^2O.

0,2317 Grm. gaben 0,1162 CO^2 und 0,0834 H^2O.

0,2685 Grm. mit Chromsäure und Salpetersäure oxydirt und mit schwefliger Säure gefällt gaben 0,1180 Se.

0,2758 Grm. gaben ebenso 0,1202 Se.

0,3617 Grm. wurden im Sauerstoffstrom verbrannt und die Dämpfe über glühenden Kalk geleitet, dieser in Salzsäure gelöst und mit schwefliger Säure das Selen gefällt. Man erhielt 0,1600 Se.

0,2838 Grm. in kalter wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag mit verdünnter heifser Salpetersäure gewaschen, gaben 0,2293 AgCl.

0,4670 Grm. gaben 0,3740 AgCl.

								Joy
C	13,10	13,68	—	—	—	—	—	13,68
H	3,78	4,00	—	—	—	—	—	4,30
Se	—	—	43,95	43,58	44,24	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	19,99	19,82	20,65

Nimmt man mit Wöhler an, dafs aus dem (Zweifach-) Selenäthyl durch Salpetersäure Aethylselensäure gebildet worden sei, so mufs erwartet werden, entweder dafs die Substanz eine Verbindung derselben mit Chlorwasserstoff, oder dafs sie das Chlorid der Säure ist. Unter diesen beiden Annahmen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

$C^4H^5.SeO^2.OH + HCl$		$C^4H^5.SeO^2.Cl$	
C	12,37	C	13,63
H	3,61	H	2,84
O	24,74	O	16,18
Se	40,99	Se	45,17
Cl	18,30	Cl	20,17
	100,00		100,00.

Die gefundenen Zahlen stimmen zu der ersteren Annahme sehr schlecht, weit besser zu der zweiten, mit Ausnahme des Wasserstoffs, welcher sich um ein Bedeutendes zu niedrig berechnet; aufser dieser Differenz spricht gegen die Annahme, der Körper sei ein Säurechlorid, noch der Umstand, dafs er leicht löslich in Wasser und unlöslich in Aether ist, während man nach derselben das Umgekehrte erwarten sollte. — Der Körper enthält 2 Atome Wasserstoff mehr, als das Chlorid der Aethylselensäure, er ist eine Verbindung von äthylseleniger Säure mit Chlorwasserstoff:

$C^4H^5.SeO.OH + HCl$	
C	15,48
H	3,93
O	17,98
Se	44,67
Cl	19,95
	100,00.

Die Zahlen, welche Wöhler und Dean bei der Analyse der aus dem Zweifach-Selenmethyl durch Salpetersäure und Salzsäure erzeugten Substanz erhielten, stimmen ebenfalls (bis auf das Selen) mit denen befriedigend überein, welche sich aus der Voraussetzung berechnen, dieselbe sei eine Verbindung von methylseleniger Säure mit Chlorwasserstoff.

$CH^3.SeO.OH + HCl$		Wöhler u. Dean
C	7,32	7,2
H	3,05	3,3
O	19,51	—
Se	48,49	45,7
Cl	21,65	20,7 bis 21,0.

Wöhler und Dean haben auch Salze der Säure dargestellt, welche sie durch Oxydation des Zweifach-Selenmethyls erhalten hatten, und den Silbergehalt des Silbersalzes bestimmt. Es wurden 45,8 und 45,9 pC. Silber gefunden. Für das methylselensaure Silber, wofür sie es nahmen, berechnen sich 43,2 pC., für das methylselenigsaure Silber dagegen in sehr viel besserer Uebereinstimmung 46,1 pC.

Es unterscheiden sich demnach bei der Oxydation durch Salpetersäure das Zweifach-Schwefeläthyl und Zweifach-Selenäthyl und ihre Homologen in ganz ähnlicher Weise wie Schwefel und Selen selbst, welche dabei in Schwefelsäure und selenige Säure übergeführt werden. Das Selenäthyl liefert nicht, analog der Schwefelverbindung, Aethylselensäure, sondern die Oxydation bleibt bei der äthylselenigen Säure stehen, deren Analogon unter den Schwefelverbindungen bisher nur auf ganz anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf Zinkäthyl dargestellt worden ist, wobei durch Addition ihr Zinksalz entsteht (Wischin).

---

44) Notiz über die Darstellung von Zinkäthyl;

von *Demselben.*

Die Darstellung von Zinkäthyl nach der Methode von Beilstein und Alexeyeff wird aufserordentlich erleichtert, wenn man der Mischung von Jodäthyl und Zink (mit oder ohne Zinknatrium) ganz wenig Zinkäthyl von einer früheren Darstellung hinzufügt. Die Bildung des Zinkäthyljodids vollendet sich dann bei gelindem Erhitzen auf dem Wasserbade bereits in etwa einer halben Stunde, während

sie sonst 6 bis 8 Stunden erfordert. Bei Anwendung von 2 Grm. Zinkäthyl auf 100 Grm. Jodäthyl wurde die Reaction, nachdem sie einmal begonnen hatte, so lebhaft, dafs das Jodäthyl in heftiges Sieden gerieth, und der Kolben, in dem sich die Mischung befand, gekühlt werden mufste. Es ist also rathsam, die Menge des Zinkäthyls noch geringer zu nehmen. Es genügt schon, ein Gefäfs, in dem sich Zinkäthyl befunden, mit etwas Jodäthyl auszuspülen, und dieses, welches in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt wurde, bei einer späteren Darstellung mit zu verwenden.

Ueber das Butylcarbylamin;

von *A. Gautier*[*]).

Zur Darstellung des Butylcarbylamins wurde Butyljodür (aus Gährungs-Butylalkohol bereitet) mit Silbercyanür erhitzt und das so gebildete Doppelsalz mittelst Kaliumcyanür in concentrirter wässeriger Lösung zersetzt.

Man mischt 2 Thle. Butyljodür, das bei 118 bis 121° siedet, mit 3 Thln. trockenem Silbercyanür in einem Kolben, welcher dann mit einer verticalen Kühlröhre versehen in ein Oelbad gebracht wird. Man erhitzt auf 130°. Nach etwa 1½ Stunden färbt sich die Masse gelb und wird sie taigig, und es entwickelt sich ein Gemische von Butylen und Cyanwasserstoffsäure. Man mufs dann die Operation unterbrechen, denn sobald der Inhalt des Kolbens sich bräunt, vermindert sich die Ausbeute an Carbylamin beträchtlich. — Das jetzt

*) Aus d. Bulletin de la société chimique de Paris, nouvelle série, XI, 222.

entstandene Doppelsalz, CNC_4H_9, $CAgN$, das noch mit Silberjodür gemengt ist, ist sehr zähe und wird nur langsam fest. Man setzt ihm Wasser und Cyankalium zu; es tritt Erwärmung ein und eine ölige Schichte scheidet sich oben auf der Flüssigkeit ab. Diese Schichte ist unreines Butylcarbylamin, welches man durch Destillation für sich erhält. — Die auf diese Art erhaltene Flüssigkeit hat keinen constanten Siedepunkt. Sie siedet bei 113 bis 122°; operirt man jedoch mit gut gereinigtem Butyljodür und rectificirt man das Butylcarbylamin mit Sorgfalt, so beobachtet man, dafs der gröfsere Theil desselben bei 114 bis 117° übergeht. Die innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergegangene Flüssigkeit ergab bei der Analyse 71,65 u. 71,80 pC. C, 10,73 u. 10,64 pC. H, 17,42 u. 17,30 pC. N; für die Formel C_5H_9N berechnen sich 72,30 pC. C, 10,84 pC. H und 16,85 pC. N. Die Analyse dieser Substanz ist sehr schwierig; es läfst sich nur sehr schwer vermeiden, dafs ein Theil des Kohlenstoffs der Verbrennung entgeht, und aller Sorgfalt ungeachtet war immer dem Stickstoff eine kleine Menge eines kohlenstoffhaltigen Gases beigemischt.

Das Butylcarbylamin ist eine farblose Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in Alkohol, von widerlichem, an den der homologen Verbindungen erinnerndem Geruch; es siedet bei 114 bis 117° *). Das specifische

*) Bei den Carbylaminen $C_nH_{n+1}N$ scheint der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 die so häufig auftretende Siedepunktsdifferenz 19° zu entsprechen. Die Siedepunkte sind nach Gautier (nach den Angaben in der Zusammenstellung seiner Untersuchungen über das nitrile des acides gras; Thèse; Paris 1869; auch Ann. chim. phys. [4] XVII, 103):

Methylcarbylamin	C_2H_3N	59,6°	18,5°
Aethylcarbylamin	C_3H_5N	78,1	
Butylcarbylamin	C_5H_9N	114-117	$2 \times (18\text{-}19{,}5)$.

Der Siedepunkt des normalen Propylcarbylamins wird bei 97° liegen; der des Isopropylcarbylamins (diese Annalen CXLIX, 155) liegt, wie zu erwarten, niedriger, bei 87°. — Für die isomeren

Gewicht ist bei $4^0 = 0{,}7873$. Bei -66^0 liefs sich diese Verbindung nicht zum Erstarren bringen; sie wurde nur taigig und opalisirend, und erhielt dann ihre Durchsichtigkeit erst bei -35^0 wieder.

Das Wasser und die Mineralsäuren wirken auf das Butylcarbylamin mit geringerer Heftigkeit ein, als auf die niedrigeren homologen Carbylamine. Das Endresultat der Aufnahme von Wasser ist die Bildung von Ameisensäure und von Butylamin. Um diefs nachzuweisen wurde das Gemisch von Butylcarbylamin und Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war, in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 160° erhitzt; die Flüssigkeit wurde dann gut erkaltet mit Kali neutralisirt und der Destillation unterworfen; die alkalischen Dämpfe wurden in wässeriger Salzsäure aufgefangen, diese Flüssigkeit eingedampft und der Abdampfrückstand mit absolutem Alkohol behandelt; das entstandene chlorwasserstoffsaure Salz war vollständig löslich, es enthielt also keine Spur Ammoniak und es konnte sich also auch keine Valeriansäure gebildet haben. Das erhaltene chlorwasserstoffsaure Salz wurde in das Platindoppelsalz übergeführt; dieses ergab 35,64 u. 35,39 pC. Pt, während sich nach der Formel des Butylamin-Platindoppelsalzes, $\left[N\left\{\begin{matrix}C_4H_9\\H_3\end{matrix}, HCl\right.\right]_2 PtCl_4$ 35,14 pC. Pt berechnen.

Ich habe schliefslich noch zu bemerken, dafs das Butylcarbylamin sich nur schwierig rein erhalten läfst, weil es schon nicht leicht ist, das Butyljodür im reinen Zustande zu haben, und das Doppelcyanür $C_5H_9N, CAgN$ äufserst leicht zersetzbar ist.

Nitrile und die Siedepunkte gröfstentheils nur unsicher bekannt, und selbst für die niedrigeren Glieder der Reihe stimmen die neueren Angaben, von Engler und von Gautier, nicht so zusammen, dafs sich beurtheilen liefse, welche Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entspricht. Kr.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Zehnte Abhandlung.

Ueber Di- und Trichlorbenzoësäure;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*.

Obgleich Toluol durch Chromsäure leicht in Benzoësäure übergeführt wird, so geht doch das *gechlorte Toluol* $C_6H_4Cl.CH_3$ bei der Oxydation nicht in normale Chlorbenzoësäure über, sondern liefert dabei die von der Ortho-Chlorbenzoësäure total verschiedene *Para-Chlorbenzoësäure*. Es war nun für die Theorie der aromatischen Verbindungen von grofsem Interesse, zu erfahren, ob sich in ähnlicher Weise vom *Dichlortoluol* eine von der Ortho-Dichlorbenzoësäure verschiedene *Para-Dichlorbenzoësäure* ableitet oder nicht. Unsere Versuche haben das Letztere nachgewiesen: *Ortho-Dichlorbenzoësäure und Para-Dichlorbenzoësäure sind identisch.*

I. Dichlorbenzoësäure.

1) Dichlorbenzoësäure aus Dichlortoluol.

Monochlortoluol geht leicht in *Para-Chlorbenzoësäure* über; weit schwieriger ist die Oxydation des Dichlortoluols $C_6H_3Cl_2.CH_3$ durch Chromsäure. Es ist wochenlanges Kochen erforderlich, ehe sich eine namhafte Menge der Säure bildet. Verhältnifsmäfsig leichter werden die Derivate $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$; $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ und $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ von der Chromsäurelösung angegriffen; doch auch hier mufs die Einwirkung tagelang fortgesetzt werden, um nur einige Gramme der Säure zu erhalten. Die zu den Versuchen benutzte Chromsäurelösung

enthielt das gewöhnlich benutzte Verhältnifs und war die Schwefelsäure dabei mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt worden. Wendet man eine concentrirtere Schwefelsäure an, etwa nur mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so tritt wohl eine lebhaftere Einwirkung ein, welche sich bis zur Entzündung der Masse steigern kann, aber gleichzeitig steigt auch der Verlust an gebildeter Säure durch weitergehende Oxydation. Wir haben uns schliefslich vorzugsweise des Chlorids $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ *) zur Darstellung der Säure bedient, welches mit Wasser auf 200° erhitzt sich vollkommen umsetzt in Dichlorbenzoësäure und Salzsäure:

$$C_6H_3Cl_2.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_3Cl_2.CO_2H + 3HCl.$$

Eine auffallende Bemerkung möge hier Platz finden. Obgleich wir zu unseren Versuchen nur möglichst gut gereinigtes *Dichlortoluol-Trichlorid* (2—3) anwandten, war doch die erhaltene Dichlorbenzoësäure ziemlich unrein: sie enthielt zu wenig Chlor und zeigte einen zu niedrigen Schmelzpunkt, während die durch Oxydation mit Chromsäure aus den Dichlortoluol-Derivaten erhaltene Säure sich viel reiner erwies. Offenbar findet also bei der Einwirkung von Wasser auf das Chlorid 2—3 eine tiefergehende Zersetzung statt, unter Austritt von Chlor auch aus der Phenylgruppe. Einige später mitzutheilende Beobachtungen machen dieses wahrscheinlich; doch kann diese secundäre Zersetzung nur gleichzeitig mit der Bildung der Säure vor sich gehen, denn Dichlorbenzoësäure für sich mit Wasser erhitzt blieb vollkommen unverändert.

Zur *Darstellung* von Dichlorbenzoësäure aus 2—3 erhitzt man letzteres mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200°, bis alles Chlorid umgewandelt ist, d. h. bis beim Erkalten der Röhreninhalt vollkommen erstarrt und kein un-

*) Vgl. diese Annalen CL, 300.

veränderten Chlorid mehr enthält. Man filtrirt dann die Säure ab, bindet sie an Baryt und reinigt das schwerlösliche Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Aus dem reinen Baryumsalz wird die Säure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt.

1. 0,230 Grm. im Schiffchen mit HgO verbrannt gaben 0,050 H_2O und 0,3710 CO_2.
2. 0,207 Grm. gaben 0,046 H_2O und 0,3315 CO_2.
3. 0,190 Grm. gaben 0,283 AgCl.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C_7	84	24,0	44,0	43,7	—
H_4	4	2,1	2,4	2,5	—
Cl_2	71	37,2	—	—	36,8
O_2	32	16,7	—	—	—
	191	100,0.			

Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, glänzenden, farblosen Nadeln. Sie ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; in Alkohol löst sie sich sehr leicht. Sie schmilzt bei 201 bis 202° und siedet bei höherer Temperatur constant und unzersetzt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich und wird durch Essigsäure aus ihren Salzen gefällt. — O. Pieper*) hat eine geringe Menge, augenscheinlich derselben Säure, bei der Spaltung eines Chloradditionsproductes des Toluols $C_7H_6Cl_8$ mit alkoholischem Natron erhalten:

$$C_7H_6Cl_8 + 2H_2O = C_7H_4Cl_2O_2 + 6HCl.$$

Baryumsalz, $2(C_7H_3Cl_2O_2).Ba + 4H_2O$. Von den Salzen der Dichlorbenzoësäure ist das Baryumsalz durch seine Krystallform und geringe Löslichkeit am Meisten geeignet, die Säure zu kennzeichnen. Es krystallisirt in prächtigen, glänzenden Büscheln von Krystallnadeln. In kaltem Wasser

*) Diese Annalen CXLII, 306.

ist es schwer löslich, leichter in siedendem. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht langsam über Schwefelsäure.

1. 0,711 Grm. verloren bei 170° 0,085 H_2O und gaben 0,280 $BaSO_4$.
2. 0,610 Grm. verloren bei 150° 0,074 H_2O und gaben 0,237 $BaSO_4$.
3. 0,7115 Grm. verloren 0,0915 H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$2(C_7H_3Cl_2O_2)$	380	73,5	—	—	—
Ba	137	26,5	26,6	26,0	—
	517	100,0			
$4H_2O$	72	12,2	12,0	12,1	12,9
	589				

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_3Cl_2O_2).Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden Schuppen. Durch langsames Verdunsten werden breite glänzende Nadeln erhalten. Es ist in Wasser löslicher als das Baryumsalz und verliert von seinem Krystallwasser Nichts über Schwefelsäure.

1. 1,782 Grm. verloren bei 160° 0,2065 H_2O und gaben 0,219 CaO.
2. 0,945 Grm. verloren 0,1145 H_2O.
3. 0,9545 Grm. verloren 0,105 H_2O und gaben 0,274 CaO.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$2(C_7H_3Cl_2O_2)$	380	90,5	—	—	—
Ca	40	9,5	9,9	—	9,5
	420	100,0			
$3H_2O$	54	11,4	11,6	12,1	11,0
	474				

Das *Bleisalz* ist in Wasser wenig löslich und kann daher durch Fällung erhalten werden.

Der *Aether* ist eine angenehm riechende, bei 262 bis 263° constant und unzersetzt siedende Flüssigkeit. Derselbe

kann direct aus dem Chlorid 2 — 3 dargestellt werden, wenn man letzteres mit absolutem Alkohol auf 180° erhitzt:

$$C_6H_3Cl_2.CCl_3 + 4\,C_2H_6O = C_6H_3Cl_2.CO_2C_2H_5 + 3\,C_2H_5Cl + 2\,H_2O.$$

Das *Chlorid*, $C_7H_3Cl_2O.Cl$, ist eine bei 242° unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Das *Amid*, $C_7H_3Cl_2O.NH_2$, erhält man durch Behandeln des Chlorids mit NH_3, oder auch direct aus 2 — 3 durch Erhitzen mit der theoretischen Menge NH_3 auf 200°:

$$C_6H_3Cl_2.CCl_3 + 4\,NH_3 + H_2O = C_6H_3Cl_2.CONH_2 + 3\,NH_4Cl.$$

Das Amid bildet schöne, seideglänzende, gelbliche Nadeln. Es schmilzt bei 133° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Es löst sich in siedendem Wasser viel leichter als in kaltem. Sein Dampf besitzt einen besonderen aromatischen Geruch. Mit concentrirter Kalilösung gekocht entwickelt es NH_3, doch zeigte die gleichzeitig gebildete Säure einen niederen Schmelzpunkt als Dichlorbenzoësäure.

1. 0,1985 Grm. gaben 0,302 AgCl.
2. 0,254 Grm. gaben 0,3775 AgCl.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
Cl	37,4	37,6	36,8.

Eine merkwürdige Zersetzung erleidet das Amid, wenn man es mit überschüssigem Ammoniak auf 200° erhitzt. Es tritt hierbei nämlich Zersetzung ein, *unter Austritt von Chlor*, eine für das Verhalten aromatischer Substitutionsproducte sehr auffallende Erscheinung.

Der *Aldehyd*, $C_6H_3Cl_2.COH$, bildet sich beim Erhitzen des Dichlortoluol-Dichlorids $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ (2 — 2) mit Wasser auf 200°. Man giefst nach vollendeter Umwandlung das Wasser ab und schüttelt den Röhreninhalt mit schwachem Ammoniak, um die stets gleichzeitig entstehende Säure zu entfernen. Dann schüttelt man das zurückbleibende Oel mit einer concentrirten Lösung von Natrium-Bisulfit und filtrirt das gebildete Doppelsalz ab. Letzteres wird dann mit *kaltem*

Wasser übergossen und die filtrirte wässerige Lösung in der Kälte mit überschüssigem Natron versetzt. Es entsteht ein milchiger Niederschlag, der sich aber nach wenig Stunden in lange Krystallnadeln umwandelt. Letztere werden filtrirt, mit Wasser gewaschen, gepreſst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,3395 Grm. gaben 0,073 H_2O und 0,5985 CO_2.
2. 0,2455 Grm. gaben 0,3965 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	48,0	48,1	—
H_4	4	2,3	2,4	—
Cl_2	71	40,6	—	40,0
O	16	9,1	—	—
	175	100,0.		

Der Aldehyd krystallisirt in schönen feinen Nadeln. Er schmilzt bei 68° und verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Seine Dämpfe haben in der Hitze einen sehr heftigen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Scheidet man den Aldehyd aus seiner Sulfitverbindung in der Hitze aus, so erhält man ein Oel, das nur langsam erstarrt. Durch Alkalien wird die Sulfitverbindung leichter als durch Säuren zersetzt. Der Aldehyd löst sich in viel siedendem Wasser, doch krystallisirt beim Erkalten fast Alles wieder vollständig heraus. In Alkohol löst sich der Aldehyd leicht auf. Läfst man eine solche Lösung an der Luft verdunsten, so geht ein beträchtlicher Theil des Aldehyds in Säure über. Eine auf diesem Wege erhaltene Säure zeigte aber nicht den Schmelzpunkt der Dichlorbenzoësäure (201 bis 202°), sondern schmolz bereits bei 128°.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Aldehyds einen Strom Schwefelwasserstoff, so entsteht ein amorpher Niederschlag, offenbar $C_7H_4Cl_2S$.

Um *nitrirte Dichlorbenzoësäure* *) darzustellen, haben wir sowohl Dichlorbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, als auch Dichlortoluol-Trichlorid, $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (2 — 3), nitrirt, ohne indessen das Gewünschte erreicht zu haben.

Dichlorbenzoësäure wurde in einem Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und höchst concentrirter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, dann mit Wasser gefällt, an Baryt gebunden und das Baryumsalz wiederholt umkrystallisirt. — In ähnlicher Weise wurde das Chlorid 2 — 3 nitrirt, nur wurde hierbei auf Zusatz von Wasser nicht etwa ein nitrirtes Chlorid 2 — 3 gefällt, sondern es war Alles sofort in Säure übergegangen. Es stimmt dieſs ganz mit dem Verhalten des Toluol-Trichlorids, $C_6H_5.CCl_3$, überein **), welches beim Nitriren ebenfalls sofort in Nitrobenzoësäure übergeht. Auch hier wurde ein Baryumsalz dargestellt, und es ergab sich, dafs dieses Baryumsalz vollkommen übereinstimmte mit dem durch Nitriren der Dichlorbenzoësäure erhaltenen. Die Analyse der Baryumsalze ergab aber das auffallende Resultat, dafs ihre Zusammensetzung derjenigen des *monochlornitrobenzoësauren* Baryums, $2(C_7H_3Cl(NO_2)O_2).Ba + 4H_2O$, entsprach.

1. 0,8025 Grm., aus nitrirter Dichlorbenzoësäure bereitet, verloren über Schwefelsäure 0,0935 H_2O und gaben 0,3055 $BaSO_4$.
2. 0,4705 Grm., aus nitrirtem 2 — 3 erhalten, verloren über Schwefelsäure 0,051 H_2O und gaben 0,1815 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$2(C_7H_3Cl(NO_2)O_2)$	401	74,54	—	—
Ba	137	25,46	25,4	25,4
	538	100,00		
$4H_2O$	72	11,8	11,6	10,8
	610.			

*) Vgl. R. Otto, diese Annalen CXXII, 149.

**) Diese Annalen CXLVI, 333.

Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, dafs bei den Versuchen zur Nitrirung der Dichlorbenzoësäure *ein* Chloratom ausgeschieden wurde und sich die von Hübner*) beschriebenen Chlornitrobenzoësäuren gebildet haben. Unsere Analysen und das Verhalten der Salze stimmen überein mit dem *α chlornitrobenzoësauren Baryum* von Hübner. Da sich demnach beim Nitriren der Dichlorbenzoësäure ein Derivat der *normalen* Chlorbenzoësäure gebildet hat, so ergiebt sich daraus die interessante Thatsache, dafs beim Nitriren der Dichlorbenzoësäure dasjenige Chloratom eliminirt wird, welches im gechlorten Toluol und also auch in der Para-Chlorbenzoësäure enthalten ist.

Ehe wir an die Weiterbeschreibung unserer Beobachtungen gehen, könnten wir nicht umhin, nochmals auf die Leichtigkeit hinzuweisen, mit welcher unsere Säure einen Theil ihres Chlors abgiebt. Das Verhalten des Amids gegen Ammoniak und Kali, die Oxydation des Aldehyds, endlich das Verhalten der Dichlorbenzoësäure gegen Salpetersäure ist um so auffallender, als die später zu beschreibende Trichlorbenzoësäure Nichts von dieser leichten Spaltbarkeit zeigt.

2) *Dichlorbenzoësäure aus Benzoësäure.*

Stenhouse**) beobachtete, dafs bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure sich *Mono-*, *Di-* und *Trichlorbenzoësäure* bilden, deren Reindarstellung ihm aber nicht gelang. In einer früheren Abhandlung***) wurde gezeigt, dafs sich hierbei zunächst *normale* (Ortho-)*Chlorbenzoësäure* bildet. Wir haben die Reaction verfolgt und uns überzeugt, dafs dieselbe ein eben so einfaches, wie bequemes Mittel abgiebt, sich reine Dichlorbenzoësäure zu verschaffen.

*) Zeitschr. f. Chem. 1866, 614.

**) Diese Annalen LV, 1.

***) Daselbst CXXXIII, 250.

Man erhält Benzoësäure in gelindem Kochen mit einer *klaren* concentrirten Chlorkalklösung, von welcher man stets neue Portionen zusetzt, so oft die alte verbraucht erscheint. Man fährt mit dem Zusatz der Chlorkalklösung so lange fort, bis die Flüssigkeit neutral oder alkalisch reagirt. Dann säuert man mit concentrirter Salzsäure an, filtrirt nach dem Erkalten die gefällte Säure ab und unterwirft dieselbe in gleicher Weise der Wirkung der Chlorkalklösung. Ist man wieder bis zur Neutralität angelangt, so wird abermals mit HCl versetzt und die gefällte Säure auf's Neue mit Chlorkalklösung behandelt. Dieselbe Operation ist nöthigenfalls noch 1 bis 2 Male zu wiederholen, bis die meiste Säure in Dichlorbenzoësäure umgewandelt ist. Zu lange darf indefs die Operation nicht fortgesetzt werden, da sich sonst Trichlorbenzoësäure bildet. Die rohe Dichlorbenzoësäure bindet man an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. Aus dem reinen Baryumsalz fällt man die freie Säure.

Die Einwirkung erfolgt offenbar nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_6O_2 + 2\,CaCl_2O = 2\,(C_7H_4Cl_2O_2).Ca + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Es tritt daher, ganz abgesehen vom freien Aetzkalk in der Chlorkalklösung, nach einiger Zeit neutrale Reaction ein, und da, wie es scheint, der Chlorkalk nur auf die *freie* Säure substituirend einwirkt und nicht auf das Kalksalz, so mufs die Flüssigkeit angesäuert und die gefällte Monochlorbenzoësäure einer erneuten Behandlung mit Chlorkalk unterworfen werden.

$$2\,C_7H_5ClO_2 + 2\,CaCl_2O = 2\,(C_7H_5Cl_2O_2).Ca + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Die freie *Dichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in feinen weifsen Nadeln. Sie ist in heifsem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem. Sie schmilzt bei 201 bis 202° und destillirt vollkommen unzersetzt.

1. 0,231 Grm. gaben 0,346 AgCl.
2. 0,2545 Grm. gaben 0,0565 H_2O und 0,411 CO_2.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
C	44,0	—	44,0
H	2,1	—	2,5
Cl	37,2	37,1	—

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H_3Cl_2O_2).Ba + 4H_2O$, krystallisirt in glänzenden feinen Nadeln.

1. 0,6045 Grm. verloren 0,071 H_2O.
2. 0,553 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,247 $BaSO_4$.
3. 0,4235 Grm. verloren bei 150° 0,050 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Ba	26,5	—	26,3	—
$4H_2O$	12,2	11,8	—	11,8

29,124 einer bei 18° gesättigten wässerigen Lösung des Baryumsalzes gaben 0,0145 $BaSO_4$.

100 Thle. Wasser lösen also bei 18° 1,10 Thle. Salz.

Das *Calciumsalz*, $2(C_7H_3Cl_2O_2).Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden Schuppen.

1. 0,918 Grm. verloren bei 150° 0,1015 H_2O.
2. 0,5715 Grm. verloren bei 150° 0,062 H_2O.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.
$3H_2O$	11,4	11,1	10,9.

Aus Obigem ergiebt sich demnach, dafs die durch Chloriren der Benzoësäure erhaltene Dichlorbenzoësäure vollkommen übereinstimmt mit dem Derivat des Dichlortoluols.

Es bleibt uns nur noch übrig, frühere Beobachtungen über Dichlorbenzoësäure anzuführen.

R. Otto*) erhielt durch Zerlegen der *Dichlorhippursäure* eine *Dichlorbenzoësäure*, deren Schmelzpunkt er bei

*) Diese Annalen CXXII, 147.

196,5 bis 197° fand, was mit dem von uns beobachteten Schmelzpunkt annähernd stimmt. Das *Baryumsalz* enthielt nur $3H_2O$ (statt $4H_2O$) und das *Calciumsalz* $2H_2O$ (statt $3H_2O$). Letzteres erhielt er in Warzen, ersteres bald in Warzen, bald in büschelförmigen Nadeln. Ganz so verhielten sich auch unsere Salze, so lange sie nicht gehörig gereinigt waren. Es ist deshalb wohl anzunehmen, dafs sich aus Dichlorhippursäure genau dieselbe Dichlorbenzoësäure bildet, wie die aus Benzoësäure.

Später stellte R. Otto*) eine Dichlorbenzoësäure dar durch Behandeln von *Chlorbenzoë-Sulfosäure*, $C_7H_5ClO_2.SO_3$ mit PCl_5. Nach seinen Angaben glich sie der aus Dichlorhippursäure erhaltenen, schmolz aber bereits bei 170°. Das (aus Alkohol) krystallisirte Baryumsalz enthielt 2 bis $3H_2O$.

Eine von unserer Säure wahrscheinlich *verschiedene Dichlorbenzoësäure* (= *Dichlorsalylsäure*?) hat Kekulé beobachtet**). Das durch Destillation von Salicylsäure mit PCl_5 erhaltene *Chlorsalylsäure-Chlorid*, $C_7H_4ClO.Cl$, wird nämlich bei jeder erneuten Destillation chlorreicher und liefert dann mit Alkohol den bei 245° siedenden Dichlorbenzoëäther, während wir den Siedepunkt dieses Aethers bei 262 bis 263° fanden. Merkwürdig ist, dafs dieser Aether beim Behandeln mit Kali oder Ammoniak stets Derivate der *Monochlorsalylsäure* liefert.

II. Trichlorbenzoësäure.

1) *Trichlorbenzoësäure aus Trichlortoluol.*

Trichlorbenzoësäure läfst sich leicht darstellen, wenn *Trichlortoluol-Trichlorid*, $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ (3 — 3), mit Wasser auf 260° erhitzt wird. Bei 200° findet keine Umsetzung statt;

*) Diese Annalen CXXIII, 226.

**) Daselbst CXVII, 155.

erst gegen 250° tritt die Spaltung ein und ist bei höherer Temperatur vollständig. Man filtrirt die gebildete Säure und löst sie durch Kochen mit Ammoniak. Das Kochen mufs lange fortgesetzt werden, da sich die rohe Säure nur langsam in Ammoniak löst, wahrscheinlich weil derselben noch Spuren unveränderten Chlorids hartnäckig anhängen. Beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung krystallisirt das Ammoniaksalz aus, welches man nur durch eine Säure zu zerlegen braucht, um die Trichlorbenzoësäure sofort rein zu erhalten. — Oder man bindet die rohe Säure an Baryt und zerlegt das reine Barytsalz durch Salzsäure.

1. 0,2105 Grm. gaben 0,290 CO_2 und 0,244 gaben 0,030 H_2O.
2. 0,2365 Grm. gaben 0,452 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	37,2	37,5	—
H_3	3	1,3	1,4	—
Cl_3	106,5	47,2	—	47,2
O_2	32	14,3	—	—
	225,5	100,0.		

Die *Trichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in kleinen weifsen Nadeln, die getrocknet eine seideglänzende Masse bilden. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich viel leichter in heifsem. In kaltem absolutem Alkohol löst sie sich leicht. Sie schmilzt bei 163° und sublimirt in langen feinen Nadeln. Es ist sehr bemerkenswerth, dafs die Spaltung des Chlorids 3 — 3 so glatt erfolgt, während, wie oben gezeigt wurde, die aus der Zersetzung von 2 — 3 hervorgehende Dichlorbenzoësäure bei Weitem nicht so rein ist. Die Schmelzpunkte der gechlorten Benzoësäuren zeigen einige Eigenthümlichkeit :

Benzoësäure 121°

Para-Chlorbenzoësäure 236° Ortho-Chlorbenzoësäure 153°

Dichlorbenzoësäure 201°

Trichlorbenzoësäure 163°.

Janasch*) hat Trichlorbenzoësäure bereits früher erhalten, durch Behandeln des Trichlortoluols (3 — 0) mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure. Seine Angaben stimmen mit den unsrigen völlig überein. Der von ihm eingeschlagene Weg ist zur Darstellung gröfserer Mengen der Säure ungeeignet.

Das *Ammoniaksalz*, $C_7H_2Cl_3O_2(NH_4)$, krystallisirt leicht in feinen Nadeln oder Blättchen. Es ist in kaltem Wasser nicht besonders leicht löslich und verliert über Schwefelsäure Nichts an Gewicht.

1. 0,650 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,265 Pt.
2. 0,679 Grm. gaben ebenso 0,267 Pt.
3. 0,5115 Grm. gaben 0,199 Pt.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
$C_7H_2Cl_3O_2$	224,5	—	—	—	—
NH_4	18	7,4	7,6	7,5	7,5
	242,5.				

Das *Baryumsalz*, $2[(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba] + 7H_2O$, krystallisirt in feinen, weifsen, seideglänzenden Nadeln. Es ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem. Es verliert schon über Schwefelsäure fast alles Krystallwasser.

1. 0,8395 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0665 H_2O = 7,9 pC.
2. 0,451 Grm. verloren bei 160° 0,041 H_2O und gaben 0,162 $BaSO_4$.
3. 1,022 verloren 0,0975 H_2O.
4. 1,0485 verloren 0,100 H_2O.

	Berechnet		Gefunden		
				2.	
$2C_7H_2Cl_3O_2$	449	—	—	—	—
Ba	137	23,4	—	23,3	—
	586		2.	3.	4.
$^7/_2H_2O$	63	9,7	9,1	9,7	9,5
	649.				

*) Diese Annalen CXLII, 301.

Das *Calciumsalz*, $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln. Es ist in kochendem Wasser leichter löslich als das Baryumsalz.

0,450 Grm. gaben 0,031 H_2O und 0,050 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2C_7H_2Cl_3O_2$	449	91,8	—
Ca	40	8,2	8,5
	489	100,0	
$2H_2O$	36	6,8	6,9
	525.		

Das *Strontiumsalz*, $2C_7H_2Cl_3O_2.Sr + 4H_2O$, krystallisirt in kleinen weifsen Krystallnadeln.

1. 0,5685 Grm. gaben 0,068 H_2O und 0,1555 $SrSO_4$.
2. 0,529 Grm. gaben 0,063 H_2O und 0,1415 $SrSO_4$.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
$2C_7H_2Cl_3O_2$	449	—	—	—
Sr	87,6	14,4	14,7	14,4
	536,6			
$4H_2O$	72	11,8	12,0	11,9
	608,6.			

Das *Magnesiumsalz* ist äufserst leicht löslich. — Das *Zinksalz* krystallisirt in sehr feinen Nadeln. — Das *Bleisalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in heifsem. — Das *Kupfersalz* ist ein grüner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_7H_2Cl_3O_2(C_2H_5)$, wurde aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt. Der durch Wasser gefällte, mit Alkalien gewaschene Aether wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0,2905 Grm. gaben 0,496 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	42,0	42,1.

Der Aether ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in langen flachen Nadeln. Schmelzpunkt 65°. Riecht obstartig.

Das *Chlorid*, $C_6H_2Cl_3.COCl$, erhält man durch Zersetzen der Säure mit etwas überschüssigem PCl_5 und Fractioniren. Die zwischen 270 und 274° übergehenden Antheile erstarren sehr bald. Das reine Chlorid schmilzt bei etwa 41° und siedet fast unzersetzt bei 272°. Es ist in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff äufserst leicht löslich.

Das *Amid*, $C_6H_2Cl_3.CONH_2$, erhält man, wenn man das Chlorid portionenweise in abgekühltes concentrirtes Ammoniak einträgt. Das ausgeschiedene Product wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

0,281 Grm. gaben 0,542 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	47,4	47,1.

Das *Amid* krystallisirt aus Benzol in blendend weifsen feinen Nadeln. Es schmilzt bei 167,5°, ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, löst sich in kochendem Benzol ziemlich leicht, fast gar nicht in kaltem. In kaltem absolutem Alkohol ist es leicht löslich, in kochendem Schwefelkohlenstoff oder Aether sehr schwer, in kaltem so gut wie gar nicht löslich.

Der *Aldehyd*, $C_6H_2Cl_3.COH$, bildet sich beim Erhitzen des *Trichlortoluol-Bichlorids*, $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ (3 — 2), mit Wasser auf 260°. Der erstarrte Röhreninhalt wird abfiltrirt, durch Auskochen mit Ammoniak die entstandene Säure entfernt und der rückständige rohe Aldehyd in Alkohol gelöst. Man schüttelt die alkoholische Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natrium-Bisulfit, filtrirt das entstandene Doppelsalz ab, löst es, unter gelindem Erwärmen, in Wasser und zerlegt die filtrirte wässerige Lösung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

1. 0,2165 Grm. gaben 0,317 CO_2.
2. 0,206 Grm. gaben 0,428 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	40,1	39,9	—
H_3	3	1,4	—	—
Cl_3	106,5	50,9	—	51,3
O	16	7,6	—	—
	209,5	100,0.		

Der *Aldehyd* bildet sehr feine weifse Nadeln. Er schmilzt bei 110 bis 111° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen; die Dämpfe haben einen stechenden Geruch. In kochendem Wasser ist er unlöslich, in Alkohol löst er sich leicht.

Leitet man in die alkoholische Lösung des Aldehyds einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffgases, so erhält man einen weifsen, amorphen, pulverigen Niederschlag, in Alkohol unlöslich, offenbar $C_7H_3Cl_3S$.

Nitro-Trichlorbenzoësäure, $C_6H(NO_2)Cl_3.CO_2H$. Man trägt Trichlorbenzoësäure in ein Gemisch gleicher Raumtheile höchst concentrirter Salpetersäure und Vitriolöl ein und erhält einige Zeit in gelindem Kochen. Nach dem Erkalten gieſst man das Säuregemisch in Wasser, bindet die gefällte Säure an Baryt und zerlegt das durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz durch Salzsäure.

0,3035 Grm. gaben 0,481 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39,3	39,2.

Die *Nitro-Trichlorbenzoësäure* ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig in siedendem, daraus beim Erkalten in kleinen weifsen kurzen Nadeln krystallisirend. Schmelzpunkt 220°; in Alkohol, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7H(NO_2)Cl_3O_2).Ba + 2H_2O$, bildet ein schweres, krystallinisches, feines Pulver, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich.

0,5035 Grm. gaben 0,027 H_2O.

	Berechnet		Gefunden
$(C_7HCl_3(NO_2)O_2)_2Ba$	676	—	—
$2H_2O$	36	5,1	5,3
	712.		

Das *Calciumsalz*, $2[2(C_7HCl_3(NO_2)O_2).Ca] + 3H_2O$, bildet kleine, weifse, kurze Nadeln, die in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,888 Grm. gaben 0,0375 H_2O und 0,081 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$2C_7HCl_3(NO_2)O_2$	539	—	—
Ca	40	6,9	6,3
	579		
$^3/_2H_2O$	27	4,4	4,2
	606.		

Wir benutzen die Gelegenheit um mitzutheilen, dafs es uns nicht gelungen ist, diese Säure durch Oxydation von *nitrirtem Trichlortoluol*, $C_6HCl_3(NO_2)CH_3$, zu bereiten.

Trichlortoluol (3 — 0) löst sich in höchst concentrirter Salpetersäure. Die nur gelinde erhitzte Lösung liefs auf Zusatz von Wasser ein Oel fallen, das bald erstarrte. Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Substanz entsprach der Formel $C_7H_4Cl_3(NO_2)$. — Schmelzpunkt 58°.

0,2325 Grm. gaben 0,419 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	44,2	44,5.

Dieses *Nitro-Trichlortoluol* wurde von dem gewöhnlich angewandten Chromsäuregemisch (die Schwefelsäure mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt) nicht angegriffen.

Amido-Trichlorbenzoësäure, $C_6HCl_3(NH_2).CO_2H$, stellt man am Besten dar, indem man Nitro-Trichlorbenzoësäure

mit dem doppelten Gewicht Zinn und *überschüssiger concentrirter* Salzsäure kocht, bis alle Säure in Lösung gegangen ist. Man verdünnt dann die Flüssigkeit mit Wasser und krystallisirt die nach einiger Zeit gefällte Säure aus Wasser um.

0,260 Grm. gaben 0,467 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	44,3	44,4.

Die *Amido-Trichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in feinen kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 210° und ist auch in kochendem Wasser schwer löslich. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Mineralsäuren daraus gefällt. Durch den Eintritt der *drei* Chloratome sind die basischen Eigenschaften der Amidobenzoësäure erheblich geschwächt. Zwar löst sich die Amido-Trichlorbenzoësäure noch in concentrirter Salzsäure, wird aber aus dieser Lösung schon durch Wasser gefällt. Dagegen verbindet sie sich leicht mit Basen.

Das *Baryumsalz*, $2(C_7HCl_3(NH_2)O_2).Ba + 3H_2O$, krystallisirt in kurzen flachen Säulen und ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

0,6805 Grm. gaben 0,055 H_2O und 0,241 $BaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden
$2C_7HCl_3(NH_2)O_2$	479	77,8	—
Ba	137	22,2	22,4
	616	100,0	
$3H_2O$	54	8,1	8,1
	670.		

Natrium-Amalgam wirkt auf die Säure chlorentziehend. Ueber das Reductionsproduct werden wir später berichten.

Alkohol der Trichlorbenzoësäure, $C_6H_2Cl_3.CH_2HO$.

Wir haben bereits auf S. 291 in Bd. CL dieser Annalen mitgetheilt, dafs das *Trichlortoluol-Chlorid*, $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ (3 — 1), sehr leicht doppelte Zersetzungen eingeht. So

braucht man nur diesen Körper mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat am aufrechtstehenden Kühler zu kochen, um sehr bald eine Abscheidung von Chlor wahrzunehmen, gemäfs der Gleichung

$$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_2Cl_3.CH_2.C_2H_3O_2 + KCl.$$

Es wird in der That nur Ein Chloratom als KCl abgeschieden; doch ist es, um die Zersetzung vollständiger zu machen, vortheilhaft, das Gemenge von 3 — 1, Alkohol und Kaliumacetat im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° zu erhitzen. Ist keine Abscheidung von KCl mehr bemerkbar, so filtrirt man es, wascht das KCl mit Alkohol aus und destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Rückstand versetzt man mit Wasser, wobei ein Oel niederfällt, das in kürzerer oder späterer Zeit erstarrt. Die erhaltenen abgepreſsten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und führten dann zur Formel des *freien Trichlorbenzylalkohols* $C_7H_5Cl_3O$.

1. 0,238 Grm. gaben 0,483 AgCl.
2. 0,309 Grm. gaben 0,6285 AgCl.
3. 0,181 Grm. gaben 0,050 H_2O und 0,270 CO_2.
4. 0,2485 Grm. gaben 0,059 H_2O und 0,371 CO_2.
5. 0,264 Grm. gaben 0,5375 AgCl.
6. 0,2185 Grm. gaben 0,3215 CO_2.

	Berechnet Trichlorbenzyl-Alkohol		Gefunden 1.	2.	3.	4.	5.	6.		Berechnet Essigs. Trichlorbenzyl	
C_7	84	39,7	—	—	40,7	40,6	—	40,1	C_9	108	42,6
H_5	5	2,4	—	—	3,0	2,6	—	—	H_7	7	2,8
Cl_3	106,5	50,3	50,1	50,2	—	—	50,3	—	Cl_3	106,5	42,0
O	16	7,6	—	—	—	—	—	—	O_2	32	12,6
	211,5	100,0.								253,5	100,0.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dafs unser Product wesentlich aus *freiem Trichlorbenzylalkohol* bestand und nicht aus dessen Essigäther. Völlig rein haben wir diesen Körper vorläufig nicht erhalten, denn der Schmelz-

punkt der bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate schwankte noch zu sehr. Wahrscheinlich waren demselben Spuren des Essigsäureäthers, vielleicht auch des Aethyläthers, $C_7H_4Cl_3(C_2H_5)O$, oder von unzersetztem Chlorid 3 — 1 beigemengt. Jedenfalls beweisen unsere Zahlen, dafs durch den Eintritt der *drei* Chloratome in den Benzylalkohol die alkoholischen (basischen) Eigenschaften des letzteren erheblich gemindert worden sind, so dafs die Essigsäureverbindung, wenn überhaupt existirend, jedenfalls sehr unbeständig ist.

Um uns endlich von der Alkoholnatur unseres Präparates, dessen Reindarstellung wir einstweilen nicht verfolgt haben, zu überzeugen, haben wir den Alkohol in bekannter Weise mit Chromsäurelösung gekocht, und dabei eine Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der Trichlorbenzoësäure zeigte.

2) Trichlorbenzoësäure aus Benzoësäure.

Obgleich die oben nachgewiesene Identität der Dichlorbenzoësäure mit Para-Dichlorbenzoësäure es als wahrscheinlich erscheinen liefs, dafs auch die Trichlorbenzoësäure aus Trichlortoluol identisch ist mit der Säure aus Benzoësäure, so haben wir es doch für wünschenswerth erachtet, diese Vermuthung durch den Versuch zu prüfen. Das Resultat entsprach vollkommen den Erwartungen.

Um Dichlorbenzoësäure in Trichlorbenzoësäure zu verwandeln, braucht man erstere nur mit concentrirter Chlorkalklösung in gelindem Sieden zu erhalten, die neutrale Lösung mit HCl zu fällen und das Behandeln der aus neutraler Lösung gefällten Säure mit Chlorkalklösung so oft zu wiederholen, bis alle Säure in Trichlorbenzoësäure umgewandelt ist. Diese Umwandlung erfolgt aber weit schwieriger, als diejenige der Benzoësäure in Dichlorbenzoësäure, und so einfach auch diese Methode auf den ersten Blick scheint, so

dürfte man doch weit rascher zum Ziele kommen, wenn man sich Trichlorbenzoësäure durch Zerlegen des Toluolchlorids 3 — 3 bereitet. Schon der Umstand, dafs auf letzterem Wege unmittelbar eine fast reine Säure gewonnen wird, spricht zu Gunsten dieses Verfahrens.

Die nach Obigem aus Benzoësäure bereitete Trichlorbenzoësäure enthält fast immer noch mehr oder weniger Dichlorbenzoësäure. Um sie von letzterer zu befreien, verwandelt man sie durch Alkohol und Salzsäure in den Aethyläther. Der Aether der Trichlorsäure ist fest, derjenige der Dichlorsäure flüssig. Den erhaltenen festen Aether reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Abpressen, und zerlegt ihn dann durch concentrirtes Aetzkali.

Die so erhaltene *Trichlorbenzoësäure* ist von der in Obigem beschriebenen Säure in nichts verschieden.

0,148 Grm. gaben 0,279 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	47,2	46,7.

Das *Baryumsalz* entsprach der Formel $2[(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ba] + 7H_2O$.

0,2485 Grm. verloren bei 150° 0,0245 H_2O und gaben 0,088 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,4	23,1
H_2O	9,7	9,9.

Das *Calciumsalz* war nach der Formel $(C_7H_2Cl_3O_2)_2Ca + 2H_2O$ zusammengesetzt.

0,457 Grm. verloren Nichts über Schwefelsäure, aber bei 160° 0,0295 H_2O und gaben 0,050 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	8,2	8,4
H_2O	6,8	6,4.

Der *Aether* bildet grofse Krystalle von aromatischem Geruch. Schmelzpunkt 65°.

Diese Angaben stimmen völlig überein mit dem oben Mitgetheilten.

Wir theilen anhangsweise vorläufige Beobachtungen über höhere Benzoylderivate mit, von deren Weiterverfolgung wir einstweilen Abstand genommen haben.

Tetrachlorbenzoësäure, $C_7H_2Cl_4O_2$, haben wir erhalten beim Erhitzen von *Tetrachlortoluol-Trichlorid*, $C_6HCl_4.CCl_3$ (4 — 3), mit Wasser auf 280°. Man filtrirt den Röhreninhalt ab und zieht, durch anhaltendes Kochen mit NH_3, die gebildete Säure aus. Dieselbe zeigte bei verschiedenen Darstellungen den ziemlich constanten Schmelzpunkt 187°. — Das *Baryumsalz* krystallisirte in feinen weifsen Nadeln. — Da sich Dichlorbenzoësäure bereits nur sehr langsam durch Chlorkalklösung in die Trichlorsäure umwandelt, so ist es sehr unwahrscheinlich, dafs man auf diesem Wege die Tetrachlorsäure wird darstellen können.

Der *Aldehyd* dieser Säure scheint beim Erhitzen des *Tetrachlortoluol-Bichlorids*, $C_6HCl_4.CHCl_2$, mit Wasser auf 280° zu entstehen. Aus dem abfiltrirten Röhreninhalt konnte durch Ammoniak etwas Säure (wahrscheinlich Tetrachlorbenzoësäure) ausgezogen werden, und die Lösung des Rückstandes in wässerigem Alkohol schied beim Schütteln mit Bisulfit ein krystallinisches Doppelsalz aus.

Der *Alkohol*, $C_7H_4Cl_4O$, der Tetrachlorbenzoësäure bildete sich direct beim Erhitzen von Tetrachlortoluolchlorid, $C_6HCl_4.CH_2Cl$, mit absolutem Alkohol und Kaliumacetat auf 180°. Man filtrirt das abgeschiedene KCl ab, wascht mit Alkohol, zieht den Alkohol ab, fällt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das nach einigen Tagen erstarrende Oel nach dem Abpressen aus Wasser oder verdünntem Weingeist um.

0,2055 Grm. gaben 0,478 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	57,7	57,5.

Auch hier bedingt es offenbar die saure Natur des Chlors, dafs der zunächst gebildete Essigäther offenbar von nur sehr geringer Beständigkeit ist.

Pentachlorbenzylalkohol, $C_6Cl_5.CH_2HO$, haben wir, wie den Tetrachloralkohol, direct erhalten beim Erhitzen von $C_6Cl_5.CH_2Cl$ mit absolutem Alkohol und Kaliumacetat auf 200°. Die Abscheidung des Alkohols geschah, indem das Chlorkalium mit kaltem Wasser weggewaschen wurde. Zur Reinigung wurde derselbe aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol umkrystallisirt.

1. 0,2975 Grm. gaben 0,332 CO_2 und 0,033 H_2O.
2. 0,2135 Grm. gaben 0,550 AgCl.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	29,9	30,4	—
H_2	3	1,1	1,2	—
Cl_5	177,5	63,3	—	63,6
O	16	5,7	—	—
	280,5	100,0.		

Der *Pentachlorbenzylalkohol* krystallisirt in feinen, weifsen, kurzen Nadeln. Schmelzpunkt 193°. — Er ist in Wasser und kaltem absolutem Alkohol unlöslich, und löst sich wenig in siedendem Alkohol. — Als wir den Alkohol mit Kalium-Bichromat und Schwefelsäure, die mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Wasser verdünnt war, längere Zeit kochten, verschwand aller Alkohol, ohne dafs eine Spur einer organischen Säure nachgewiesen werden konnte. — Auch beim Erhitzen des Chlorids 5 — 1 mit einer alkoholischen Lösung von KHS trat Abscheidung von KCl ein, indem vielleicht $C_7H_3Cl_5S$ gebildet wurde.

Da sich das Chlorid 5 — 2 mit Wasser selbst bei 300° nicht umsetzt, so konnte ein *Pentachlor-Benzaldehyd* nicht gewonnen werden, und da es uns nicht gelang, ein *Perchlor-Toluol*, $C_6Cl_5.CCl_3$, darzustellen, so halten wir die Existenz von *Pentachlor-Benzoësäure* überhaupt für unwahrscheinlich.

St. Petersburg, Juni 1869.

Nachtrag zu der Abhandlung in diesen Annalen CL, 286;

von *Denselben.*

Wir haben a. a. O. mitgetheilt, dafs das schliefsliche Umwandlungsproduct aller Chlortoluole durch $SbCl_5$ das *Perchlorbenzol* ist. Zwei daselbst aufgeführte Beobachtungen zeigen nun, dafs ein solches Zerfallen des Toluolmoleculs in ein Benzolderivat schon früher eintreten kann.

Als wir in bei 296° siedendes *Tetrachlortoluol-Chlorid,* $C_6HCl_4.CH_2Cl$, in der Siedehitze Chlor einleiteten, zur Darstellung von 4 — 2, erhielten wir beim Fractioniren des Productes eine schon bei 280 bis 290° übergehende Flüssigkeit, aus der sich bei 84° schmelzende Krystalle abschieden, die wir der grofsen Beständigkeit wegen als ein *isomeres Hexachlortoluol,* $C_7H_2Cl_6$, ansahen. Dieser Körper ist aber offenbar nichts Anderes als das von Jungfleisch *) beschriebene *Pentachlorbenzol* in nicht völlig reinem Zustande. Jungfleisch giebt den Schmelzpunkt 74° und den Siedepunkt 270° an.

	Berechnet C_6HCl_5	Gefunden	Berechnet $C_7H_2Cl_6$
C	28,7	28,3	28,1
H	0,4	0,6	0,7
Cl	70,9	70,7	71,2
	100,0	99,6	100,0.

Genau ebenso erhielten wir gelegentlich der Darstellung von 3 — 3 aus 3 — 0, beim Behandeln des (bei 235° siedenden) Trichlortoluols mit Chlor in der Siedehitze einen bereits bei 240 bis 250° übergehenden Antheil, der rasch

*) Zeitschrift für Chemie 1867, S. 357.

erstarrte und aus dem durch Umkrystallisiren aus Benzol–Alkohol bei 139° schmelzende Krystalle abgeschieden wurden. Wir hielten diese Krystalle für ein isomeres *Pentachlortoluol*, sie sind aber nur *Tetrachlorbenzol*, wofür Jungfleisch den Siedepunkt 240° und den Schmelzpunkt 139° angiebt.

	Berechnet $C_6H_2Cl_4$	Gefunden	Berechnet $C_7H_3Cl_5$
C	33,3	32,7	31,8
H	1,0	1,3	1,1
Cl	65,7	65,9	67,1
	100,0	99,9	100,0.

Ueber Toluchinone;

von *Eugen Borgmann.*

In einer vorläufigen Notiz*) haben C. Graebe und ich mitgetheilt, dafs es uns gelungen ist, die nächst höheren Homologe der gechlorten Chinone zu erhalten, indem wir Cresylalkohol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelten.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. C. Graebe habe ich nun diese Verbindungen einer näheren Untersuchung unterworfen, um weitere Beiträge über das Verhalten der zu der interessanten Classe der Chinone gehörenden Körper zu sammeln.

Im Folgenden theile ich die Ergebnisse, zu denen ich gelangt bin, mit, obwohl meine Arbeit noch nicht den Grad der Vollständigkeit erreicht hat, den ich ihr zu geben wünschte. Aber Mangel an Cresylalkohol hat es mir unmöglich gemacht, dieselbe weiter fortzuführen.

*) Zeitschrift f. Chem., N. F. IV, 118.

Trichlortoluchinon.

Zur Darstellung des Trichlortoluchinons verwandte ich denjenigen Theil des Steinkohlentheeröls, welcher bei der Destillation von 200° ab übergeht. Durch mehrmalige Fractionirung dieses Destillates erhielt ich daraus den bei 203° siedenden Cresylalkohol C_7H_8O.

Durch die Analyse überzeugte ich mich von der Reinheit meines Materiales. Bei der Verbrennung mit gekörntem Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate :

0,2424 Grm. gaben 0,1691 H_2O und 0,6940 CO_2.

	berechnet		gefunden
C_7	84	77,77	77,97
H_8	8	7,39	7,75
O	16	14,84	—
	108	100,00.	

Das so erhaltene Product behandelte ich nun nach der von Graebe*) angegebenen Methode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

In eine auf einem Wasserbade befindliche Porcellanschale brachte ich gewöhnliche rohe Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und trug in dieselbe ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Cresylalkohol ein. Da sich bei der bald eintretenden Reaction sehr viel freies Chlor und widrig riechende Zersetzungsproducte entwickeln, so ist es nothwendig, die Operation unter einem gut ziehenden Rauchfang vorzunehmen.

Zuerst schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein rothes Oel aus, welches nach einiger Zeit zähflüssig wurde und zu Boden sank. Da das zum Mischen angewandte chlorsaure Kali zur vollständigen Zersetzung des Cresylalkohols nicht genügte, so wurde noch so lange davon in kleinen Portionen eingetragen, bis die ölige Flüssigkeit sich

*) Diese Annalen CXLVI, 1.

fast vollständig in gelbe Krystallblättchen verwandelt hatte. Zum Schlufs unterstützte ich die Reaction durch gelindes Erwärmen. Die gelben Krystalle waren kein reines Trichlortoluchinon, sondern ein Gemenge von Bi- und Trichlortoluchinon; doch enthielten sie, wie folgende Chlorbestimmungen beweisen, zum gröfsten Theil das letztere *).

1. 0,1718 Grm. gaben 0,3269 AgCl.
2. 0,1980 Grm. gaben 0,3732 AgCl.
3. 0,1271 Grm. gaben 0,2376 AgCl.

	berechnet für		gefunden		
	$C_7H_4Cl_2O_2$	$C_7H_3Cl_3O_2$	1.	2.	3.
Cl	37,1	47,2	44,3	45,4	46,1

Durch sehr häufiges Umkrystallisiren obigen Gemenges aus kochendem Alkohol gelang es mir, reines Trichlortoluchinon zu erhalten.

0,2478 Grm. gaben 0,0393 H_2O und 0,3400 CO_2.

	berechnet		gefunden
C_7	84	37,3	37,4
H_3	3	1,5	1,76
Cl_3	106,5	47,6	—
O_2	32	13,6	—
	225,5	100,0.	

Das Trichlortoluchinon bildet gelbe blätterige Krystalle. Es löst sich schwierig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In Aether und Chloroform löst es sich leicht. Kochendes Wasser nimmt Spuren davon auf. Das Trichlortoluchinon sublimirt mit den Wasserdämpfen. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung vorher zersetzte. — Beim Uebergiefsen mit Natronlauge lösen sich die gelben Krystalle mit rothbrauner Farbe auf. Aus dieser Lösung

*) Höher gechlorte Producte konnte ich nicht erhalten.

scheidet sich nach einiger Zeit eine Verbindung in rothen Krystallen aus, welche dem chloranilsauren Natron entspricht. Von der Untersuchung dieses Salzes und der darin vorhandenen Säure mufste ich bis jetzt absehen, da ich wegen Mangel an Cresylalkohol keine gröfseren Mengen davon erhalten konnte.

Die Eigenschaften und die Analyse lassen keinen Zweifel, dafs das Trichlortoluchinon dem Trichlorchinon homolog ist und die entsprechende Formel erhalten mufs.

Trichlorchinon

Trichlortoluchinon.

Die Bichlorverbindung rein abzuscheiden gelang mir nicht, da dieselbe in zu geringer Menge bei der Operation gebildet wird.

Trichlortoluhydrochinon.

Vertheilt man Trichlortoluchinon oder das Gemenge von Bi- und Trichlortoluchinon in Wasser und leitet schweflige Säure ein, so färben sich die gelben Krystalle erst schmutzig grün und werden dann bei längerem Einleiten und Erwärmen farblos, indem sich ein Theil davon auflöst. Schneller erhält man die Hydroverbindung, wenn man Trichlortoluchinon in eine Röhre mit Wasser einschliefst, welches vorher mit schwefliger Säure gesättigt ist, und einige Zeit auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten filtrirt man die gebildete Hydroverbindung ab, und krystallisirt aus gröfseren Mengen kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol um. Die Umwandlung des Trichlortoluchinons in die Hydroverbindung erfolgt langsamer als beim Chloranil.

Hat man zur Darstellung ein Gemenge der Bi- und Trichlorverbindung angewandt, so sind die ersten Krystalli-

sationen auch Gemenge der Bi- und Trichlorhydroverbindung.

1. 0,1135 Grm. gaben 0,2020 AgCl.
2. 0,1570 Grm. gaben 0,2926 AgCl.

	berechnet für		gefunden	
	$C_7H_6Cl_2O_2$	$C_7H_5Cl_3O_2$	1.	2.
Cl	36,7	46,8	43,9	46,0.

Derjenige Theil, welcher sich bei mehrmaligem Umkrystallisiren als der unlöslichste zeigt, ist reines Trichlortoluhydrochinon.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt folgende Resultate :

1. 0,2775 Grm. gaben 0,061 H_2O und 0,3717 CO_2.
2. 0,1938 Grm. gaben 0,3567 AgCl.

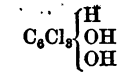
(Chlorbestimmung nach Carius.)

	berechnet		gefunden
C_7	84	36,9	36,4
H_5	5	2,2	2,4
Cl_3	106,5	46,8	46,3
O_2	32	14,1	—
	227,5	100,0.	

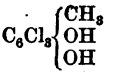
Das Trichlortoluhydrochinon bildet farblose und geruchlose, in Alkohol leicht, dagegen in Wasser sehr schwer lösliche Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 212°. In feuchtem Zustand der Luft ausgesetzt werden die farblosen Krystalle grün, indem sie eine Oxydation erleiden. Um farblose Krystalle zu erhalten ist es nöthig, der Flüssigkeit, aus welcher man umkrystallisirt, etwas schweflige Säurelösung beizugeben. Das Trichlortoluhydrochinon läfst sich unzersetzt sublimiren. In Ammoniak oder Natronlauge löst es sich mit rother Farbe auf. Seine wässerige Lösung wird durch Bleisalze gefällt und der entstehende Niederschlag ist in Essigsäure löslich. Bei der Oxydation liefert es das entsprechende Chinon. Durch rauchende Salpeter-

säure wird aus der wässerigen Lösung Trichlortoluchinon als gelbe Krystallmasse gefällt, und man kann auf diese Weise aus den Mutterlaugen dasselbe wieder gewinnen.

Die Eigenschaften und die Analyse beweisen die Homologie des Trichlortoluhydrochinons mit dem Trichlorhydrochinon, und die entsprechenden Formeln sind:



Trichlorhydrochinon.



Trichlortoluhydrochinon.

Biacetyltrichlortoluhydrochinon,

Trichlortoluhydrochinon wurde mit einem Ueberschufs von Chloracetyl in eine Röhre eingeschlossen und längere Zeit auf 100° erhitzt. Beim Aufblasen der Röhre entwich ein sehr starker Strom von Salzsäure und der Inhalt war zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Das überschüssige Chloracetyl wurde abdestillirt und die erhaltenen Krystalle mehrere Male mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Durch Sublimation wurde die Verbindung rein erhalten.

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei einer Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und einer Chlorbestimmung nach Carius folgende Resultate:

1. 0,2379 Grm. gaben 0,0660 H_2O und 0,3695 CO_2.
2. 0,1445 Grm. gaben 0,2923 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_{11}	132	42,4	42,3
H_9	9	2,8	3,0
Cl_3	106,5	34,1	34,4
O_4	64	20,7	—
	311,5	100,0.	

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Von Natronlauge wird sie selbst beim Erwärmen nicht angegriffen. In rauchender Salpetersäure löst sie sich auf und wird beim Kochen langsam in Trichlortoluchinon verwandelt. Sie läfst sich unzersetzt sublimiren und man erhält bei der Sublimation starke säulenförmige farblose Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 114°.

Biäthyltrichlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3\begin{cases}CH_3\\O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{cases}$.

Schmilzt man Trichlortoluhydrochinon mit 2 Moleculen Kalihydrat und etwas mehr als 2 Moleculen Jodäthyl unter Zusatz von etwas Alkohol in eine Röhre ein und erhitzt dieselbe ungefähr 4 Stunden auf 140 bis 150°, so enthält die Röhre nach dem Erkalten, neben ausgeschiedenen Krystallen von Jodkalium, lange Nadeln der Aethylverbindung. Das überschüssige Jodäthyl wurde abdestillirt und die Krystalle mit concentrirter Natronlange auf dem Wasserbade digerirt, hierauf mit Wasser gut abgewaschen, geprefst und der Sublimation unterworfen.

Die Substanz über Schwefelsäure getrocknet lieferte, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgende Resultate :

1. 0,2255 Grm. gaben 0,0960 H_2O und 0,3835 CO_2.
2. 0,1736 Grm. gaben 0,2551 AgCl.

(Chlorbestimmung nach Carius.)

	berechnet		gefunden
C_{11}	132	46,5	46,3
H_{13}	13	4,5	4,7
Cl_3	106,5	37,5	37,7
O_2	32	11,5	—
	283,5	100,0.	

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 107°.

Durch Kalilauge wird sie nicht angegriffen. In Aether und Alkohol ist sie leicht, in Wasser schwer löslich. Bei der Sublimation erhält man die Aethylverbindung in langen, feinen, farblosen Nadeln.

Monochlortoluhydrochinonbisulfosäure, $C_6Cl\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\\(SO_3H)_2\end{cases}$.

Trägt man Trichlortoluchinon in eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali ein, so löst sich dasselbe bei schwachem Erwärmen darin auf. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung das Sulfosalz als körniger Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man das Salz in weifsen glänzenden Krystallblättchen. Das so entstandene Sulfosalz wird in der Kälte von Chlorbaryum nicht gefällt, und man kann vermittelst dieses Reagens die Abwesenheit von schwefelsaurem oder schwefligsaurem Kali constatiren.

Das bei 110 bis 120° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgendes Resultat :

1. 0,2089 Grm. gaben 0,0279 H_2O und 0,1630 CO_2.
2. 0,2026 Grm. gaben 0,0818 SK_2O_4.
3. 0,2021 Grm. gaben 0,0741 AgCl.

	berechnet		gefunden
C_7	84	21,29	21,27
H_5	5	1,26	1,46
Cl	35,5	9,00	9,06
K_2	78	19,78	19,46
S_2	64	16,23	—
O_8	128	32,44	—
	394	100,00.	

Das Sulfosalz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem dagegen ziemlich leicht löslich. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Uebergiefsen mit Natronlauge entsteht eine gelbe Lösung.

Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen weifsen, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen gelblich gefärbten Niederschlag, welche beide in Essigsäure löslich sind.

Org. Laboratorium der Königl. Gewerbeacademie, Berlin, Juli 1869.

Berichtigungen.

Bd. CLI, S. 12, Z. 5 v. u. *lies* mufste *statt* müfste.

„ „ S. 13, Z. 5 v. u. *ist zu setzen* $C_2O_2\begin{cases}OK\\OH\end{cases}$ *statt* $C_2O_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$.

„ „ S. 21, Z. 9 u. 19 v. u. *lies* entsprechen *statt* entsprachen.

„ „ S. 24, Z. 11 u. 12 v. o. *lies* aus *statt* und.

Bd. CLII, S. 25, Z. 4 v. o. *lies* Mielck *statt* Mielch.

„ „ S. 46, Z. 11 ff. v. o. *ist zu setzen* : Dieser Körper liefert bei der Destillation unter Abscheidung von Kohle viel Piperonal und bestand demnach im Wesentlichen vielleicht aus unverändertem Piperonal, dessen Erstarren durch eine beigemengte Verunreinigung verhindert wurde.

„ „ S. 47, Z. 10 f. v. o. *ist zu setzen* : und als wir sie mit Aether ausschüttelten, die ätherische Lösung verdunsteten *statt* : und als wir sie mit Aether verdunsteten.

Ausgegeben am 20. November 1869.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLII. Bandes drittes Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten Wichelhaus in Berlin.

I. Ueber die Ketonsäuren;

von *H. Wichelhaus.*

Den organischen Säuren, welche zu den Kohlenwasserstoffen in dem einfachen, gesetzmäfsigen Verhältnisse stehen, dafs eine oder mehrere Methylgruppen der letzteren eine Verwandlung in Carboxyl erlitten haben, reihen sich solche an, die noch Sauerstoff aufser den Carboxyl-Gruppen enthalten. Die Klasse der letzteren ist so zahlreich, dafs es wünschenswerth erscheinen mufs, innerhalb derselben Abtheilungen zu machen, deren Eigenthümlichkeiten streng definirbar sind.

Die Anhaltspunkte zu solcher Eintheilung ergeben sich naturgemäfs aus der Beschaffenheit der anderen Seite des Moleculs, welches einerseits — oder mehrfach — die characteristische Atom-Gruppirung CO . OH erhalten hat, die wir Carboxyl nennen.

So bezeichnet man schon lange als Oxysäuren diejenigen Körper, welche aufser CO . OH noch Hydroxyl enthalten, also

an einer oder mehreren Seiten des Moleculs die den Alkoholen eigenthümliche Structur besitzen. Eine weitere Veränderung dieser anderen Seite des Moleculs führt zum Entstehen der die Aldehyde auszeichnenden Gruppe CO.H. Ich habe schon früher bei Besprechung der Säuren von 3 Atomen Kohlenstoff hervorgehoben, dafs die Glyoxalsäure der einzige bisher bekannte Körper ist, welcher eine Aldehyd-Gruppe neben Carboxyl enthält. Wenn man diefs etwas weiter verfolgt, so ergiebt sich eine, wie mir scheint, brauchbare Grundlage der Classification für die Säuren, welche Sauerstoff noch aufser der Carboxyl-Gruppe enthalten, somit für alle Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-haltigen Verbindungen, welche Säuren in dem erwähnten Sinne sind.

Man kennt vier verschiedene Weisen, in welchen ein Sauerstoff-Atom in einen Kohlenwasserstoff eingetreten sein kann — vorausgesetzt, dafs der Zusammenhang der Kohlenstoff-Atome erhalten geblieben — und man unterscheidet die so entstandenen Körper als Alkohol (Phenol), Aldehyd, Aceton, Oxyd.

Diesen vier Typen müssen nun Gruppen von Körpern entsprechen, welche eine oder mehrere Methylgruppen des bereits durch Eintritt von ein Atom Sauerstoff in dem einen oder anderen Sinne veränderten Kohlenwasserstoffs zu Carboxyl oxydirt enthalten, demnach ein- oder mehrbasische Carbonsäuren sind, welche noch an die Körper erinnern, von denen sie sich ableiten lassen. Man wird diese Gruppen zweckmäfsig unterscheiden als Alkohol- (Oxy-) Säuren, Aldehyd-, Aceton- oder Keton- und Oxyd-Säuren. Wie man leicht sieht, bestimmt die Natur dieser Körper zugleich den Kohlenstoffgehalt der Glieder, mit welchen die Gruppen beginnen: die einfachste Oxysäure und Aldehyd-Säure mufs 2 Atom Kohlenstoff enthalten, Ketonsäure und Oxydsäure

werden erst mit 3 Atom Kohlenstoff möglich. Man hat als erste Repräsentanten :

$CH_2 . OH$	$CO . H$
$CO . OH$	$CO . OH$
(Alkohol- oder Oxy-Säure)	(Aldehyd-Säure)
CH_3	$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right\}O$
CO	
$CO . OH$	$CO . OH$
Ketonsäure	Oxydsäure.

In die hierdurch bezeichneten Gruppen treten dann zunächst alle diejenigen Säuren, welche bei höherem Kohlenstoff- und entsprechendem Wasserstoff-Gehalt dieselben Charactere einmal im Molecul enthalten. Wenn ferner mehr als 3 Atome Sauerstoff im Molecul einer Säure sich finden, so sind folgende Fälle möglich :

1) Die bisher nur in einer Körperklasse beobachtete Stellung zweier Sauerstoff-Atome zu einander kann neben der Carboxyl-Gruppe auftreten; es sind also bei aromatischen Verbindungen noch Chinonsäuren in Betracht zu ziehen, als deren einfachstes Glied ein Körper $C_6H_3\begin{matrix}O\\O\\CO . OH\end{matrix}\rangle$ anzusehen ist.

2) Die Säure enthält mehrere Carboxylgruppen. Man hat mehrbasische Säuren und bei denselben die erwähnten Unterschiede, wenn wiederum ein Sauerstoff-Atom in einer der vier Stellungen oder 2 solcher Atome als zweiwerthige Gruppe (O_2) vorhanden sind.

3) Es wiederholen sich dieselben Gruppirungen, die als characteristisch anzusehen sind : man erhält Dioxysäuren, Diketonsäuren u. s. w.

4) Mehrere der bezeichneten Charactere finden sich nebeneinander in demselben Molecul, d. h. man hat Oxyketonsäuren, Aldehyd-Oxyd-Säuren u. s. w.

Unter diese Gesichtspunkte wird sich Alles bringen lassen; die Einführung derselben dürfte wohl zum Verständnifs und zur Uebersicht beitragen.

Es scheint mir daher vor Allem wichtig, die oben erwähnten Typen von Säuren zu characterisiren. Oxysäuren und Aldehyd-Säure sind bereits hinlänglich bekannt und studirt. Die Existenz der Ketonsäuren und ihre Eigenthümlichkeiten hob ich vor einiger Zeit hervor; im Folgenden ist die einfachste derselben in directe Beziehung zu dem diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Körper, dem Aceton, gesetzt und in ihren Umwandlungen verfolgt. Aus dem Studium der letzteren hat sich ferner ergeben, dafs die angedeutete Oxydsäure aller Wahrscheinlichkeit nach bereits existirt.

1) Zusammenhang der Brenztraubensäure mit dem Aceton.

Die Reduction der Brenztraubensäure zu einem substituirten Aceton hat sich bei einem Processe vollzogen, der in erster Linie nur die Bildung von Substitutionsproducten der Säure selbst zum Zwecke hatte und mit dem die Entwickelung von Bromwasserstoff verbunden ging. Sie ist also der Einwirkung des letzteren, die unter erhöhtem Druck stattfand, zuzuschreiben.

Bezüglich der substituirenden Einwirkung der Halogene auf Brenztraubensäure gilt Folgendes. Chlor wirkt in der Kälte nicht ein : die Flüssigkeit färbt sich allmälig grün, ohne dafs dabei Salzsäure entwiche, und zeigt keine Krystallisation, noch sonst veränderte Eigenschaften. Brom dagegen erzeugt sowohl in der Kälte, als beim Erhitzen und bei Gegenwart von Wasser mehrere wohl characterisirte Abkömmlinge, die weiter unten besprochen werden. Einer derselben ist Bibrombrenztraubensäure.

Wenn man zu deren Darstellung die Säure in wässeriger Lösung mit 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt, so ist nach kurzer Zeit viel Bromwasserstoff gebildet, der beim Oeffnen unter heftigem Druck entströmt.

Der Druck vermindert sich aber beträchtlich, wenn man, nachdem die Farbe des Broms in der Röhre verschwunden ist, noch länger erwärmt. Es wird dann Bromwasserstoff verbraucht und es bildet sich neben, oder vielmehr aus den Producten der einfachen Substitution, welche alle in Wasser löslich sind, ein unlöslicher Körper, der sich zuerst ölig ausscheidet und nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Läfst man eine heifse Lösung desselben in wässerigem Alkohol langsam erkalten, so bilden sich lange, asbestartige Nadeln, die strahlenförmig von einem Punkte ausgehen und blendend weifs erscheinen.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 74° und hat die Zusammensetzung, welche der Formel C_3HBr_5O entspricht, wie aus Folgendem hervorgeht :

0,3135 Grm. gaben 0,0910 Kohlensäure und 0,0130 Wasser.

0,3775 Grm. gaben, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, 0,7514 Bromsilber und 0,0198 Silber.

		berechnet	gefunden
C_3	36	7,95	7,91
H	1	0,22	0,44
Br_5	400	88,30	88,55
O	16	3,53	—
	453	100,00	

Die erwähnten Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen des von Mulder beschriebenen Pentabromacetons *) (Schmelzpunkt etwa 75°) vollkommen überein. Da man das letztere durch directe Substitution aus dem Aceton erhalten wird, so ist hierdurch der Zusammenhang der Brenztraubensäure mit diesem Körper unzweifelhaft nachgewiesen. Pentabromaceton entsteht aus Bibrombrenztraubensäure nach folgender Gleichung :

$$\begin{matrix} CHBr_2 \\ CO \\ CO.OH \end{matrix} + 3\,HBr = \begin{matrix} CHBr_2 \\ CO \\ CBr_3 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

*) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. für 1864, 331.

Die Reaction ist derjenigen analog, welche Jodwasserstoff auf Körper der Essigsäure-Reihe ausübt und bei welcher die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten werden *). Die Brenztraubensäure steht also zum Aceton in derselben Beziehung, wie die Propionsäure zum Propan : sie ist als die einfachste Ketonsäure zu betrachten, wie ich diefs schon früher durch Zusammenstellung der Constitutionsformeln andeutete :

CH_3	CH_3
CO	CO
CH_3	CO . OH
Aceton	Brenztraubensäure.

Diese Ansicht, nach welcher die Brenztraubensäure Aceton ist, in welchem eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt ist, erklärt Kolbe in seiner Schrift : „Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe“ **) für „durchaus unzulässig“ und für einen „argen Fehlschlufs.“

Im Hinblick auf den eben beschriebenen Versuch will es mir scheinen, dafs sich die Logik meines Schlusses thatsächlich sehr bewährt hat. Aber Kolbe spricht sich weiter dahin aus, dafs ihm meine Ausdrucksweise überhaupt unverständlich und dafs er völlig im Unklaren darüber sei, ob ich mir die Brenztraubensäure eben so constituirt denke, wie er selbst. Ich will daher die Verschiedenheit unserer Auffassung kurz andeuten.

Meine Formel soll nicht nur dasjenige, was über den betreffenden Körper bekannt ist, so zusammenfassen, wie ich es verstehe, sondern z. B. in dem vorliegenden Falle noch andeuten, dafs aus der Brenztraubensäure Oxalsäure entstehen mufs, wenn Methyl durch Hydroxyl ersetzt wird; andererseits Diacetyl, wenn an Stelle des vorhandenen Hydroxyls Methyl

*) Berthelot, Bull. de la soc. chim. Janv. 1867.

**) Braunschweig bei Vieweg 1869.

tritt, und dafs ferner wieder Brenztraubensäure erhalten werden wird, wenn diese beiden Umsetzungen nach einander oder gleichzeitig geschehen. Das Letztere giebt Kolbe nicht zu; für ihn ist $CO\begin{cases}CH_3\\CO.OH\end{cases}$ verschieden von $(CH_3.CO)CO.OH$, und zwar liegt der Unterschied darin, dafs „die in den organischen Verbindungen fungirenden näheren und entfernteren zusammengesetzten Bestandtheile nicht gleichen Rang haben", dafs also in der Brenztraubensäure z. B. die beiden CO-Gruppen nicht gleichwerthig angenommen werden.

Wenn ich Kolbe recht verstehe, so hängen die Rangesunterschiede, die er annimmt, mit der Herkunft zusammen, und hat z. B. eine CO-Gruppe, die aus Kohlensäure herstammt, einen anderen Werth, als eine Gruppe derselben Zusammensetzung, die durch Oxydation innerhalb eines Kohlenwasserstoffs entstanden ist. Nach meiner Ansicht dagegen giebt es zwischen den Atomen ein und desselben Elements, sowie zwischen Atomgruppen, die dieselbe Zusammensetzung und Constitution besitzen, keinerlei absolute Unterschiede; vielmehr wird der wechselnde Character derselben lediglich durch die Stellung bedingt, die sie in einer Verbindung und zu anderen Atomen oder Gruppen einnehmen. Ich kann daher weder eine Formel adoptiren, in der einzelne Atome fetter gedruckt sind, als die anderen, noch die Anschauungen Kolbe's theilen, die darin ihren Ausdruck finden.

Je mehr Werth nun Andere diesen feineren Unterschieden beilegen, die der berühmte Forscher machen und andeuten zu müssen glaubt, desto mehr wird man seine Formeln den meinigen vorziehen; die Verschiedenheit derselben läfst sich nicht verkennen.

2) Producte der Einwirkung von Brom auf Brenztraubensäure.

Wenn man Brenztraubensäure in wässeriger Lösung mit 1 Mol. Brom versetzt, so bedarf es nur sehr kurzen (kaum einstündigen) Erhitzens der das Gemisch enthaltenden Röhre im Wasserbade, um das Brom verschwinden zu machen; beim Oeffnen der Spitze entweicht viel Bromwasserstoff und bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, der sich durch Schütteln mit Aether eine syrupartige, bromhaltige Säure entziehen läfst.

Dieses Product ist, wie man annehmen kann, Monobrombrenztraubensäure; die Eigenschaften desselben gestatten aber nicht, die Zusammensetzung vollkommen scharf festzustellen. Beim Trocknen nämlich, sei es in der Wärme, sei es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, entweichen fortwährend geringe Mengen von Bromwasserstoff, und findet, damit verbunden, eine weitergehende Zersetzung statt. Versetzt man die durch Aether extrahirte Säure in wässeriger Lösung mit Silberoxyd, so tritt gleich Bildung von Bromsilber ein, indem sich zugleich die Flüssigkeit erwärmt. Selbst wenn man für äufsere Abkühlung Sorge trägt, wird bei dieser Behandlung das Brom der substituirten Säure vollständig entzogen; zugleich aber tritt, sobald man sich bei allmäligem Zusatz von Silberoxyd dem Neutralisationspunkte nähert, Gasentwickelung ein, die auf einer durch weitere Zersetzung bewirkten Bildung von Kohlensäure beruht. Das schliefslich in Lösung gehende Salz ist essigsaures Silber, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

0,2764 Grm. gaben 0,1473 Kohlensäure und 0,0473 Wasser; im Schiffchen hinterblieben 0,1815 metallisches Silber.

		berechnet	gefunden
C_2	24	14,37	14,54
H_2	3	1,79	1,88
Ag	108	64,66	65,66
O_2	32	19,18	—
	167	100,00	

Aus diesen Beobachtungen läfst sich der Schluſs ziehen, daſs die Monobrombrenztraubensäure ein sehr unbeständiger, nicht krystallisirbarer Körper ist.

Nun hat Wislicenus *) durch Addition von Brom an trockene Brenztraubensäure unter nachherigem Austritt von Bromwasserstoff eine Säure erhalten, die ebenfalls die Zusammensetzung der Monobrombrenztraubensäure hat, aber krystallinisch ist. Ich glaube, daſs diese Verschiedenheit ihren Grund in der Entstehungsweise hat und daſs in dem von Wislicenus erhaltenen Körper $C_3H_3BrO_3$ das Bromsubstitutionsproduct der einfachsten Oxyd-Säure (s. Einleitung) vorliegt.

Nimmt man nämlich an, daſs sich ein Mol. Brom an Brenztraubensäure eben so addirt, wie ein Mol. Wasserstoff, so erhält die entstandene Säure die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CBr\,.\,OBr \\ CO\,.\,OH. \end{array}$$

Das aus diesem Körper unter Austritt von Bromwasserstoff entstehende Product wird aber nicht Monobrombrenztraubensäure, sondern aller Voraussicht nach:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ CBr \end{array}\Big\}O \quad , \quad \text{Substitutionsproduct von} \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ CH \end{array}\Big\}O$$
$$CO\,.\,OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO\,.\,OH$$

Aethylenoxydcarbonsäure

sein. Da Hr. de Clermont es übernommen hat, die interessanten Beobachtungen von Wislicenus weiter zu verfolgen, so begnüge ich mich mit dieser kurzen Andeutung und gehe zur Beschreibung der Bibrombrenztraubensäure über.

Man erhält dieses Product leicht durch Erhitzen der Säure mit wenig Wasser und zwei Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Wenn man darauf achtet, nicht länger zu erhitzen, als bis die Bromdämpfe im oberen Theile

*) Diese Annalen CXLVIII, 268.

der Röhre verschwunden sind und nach dem Umschütteln nicht wieder erscheinen, so erstarrt die etwas bräunlich gefärbte Masse beim Erkalten zum grofsen Theil und entweicht beim Oeffnen der Röhre viel Bromwasserstoff. Durch Umkrystallisiren des festen Productes aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle — wobei die Anwendung von Wärme möglichst zu vermeiden ist — erhält man farblose rhombische Tafeln, die bei längerem Stehen der Lösung zu beträchtlicher Gröfse ($^1/_4$ Quadratzoll) anwachsen und erst an trockener Luft matt werden. Ueber Schwefelsäure unter der Luftpumpe verlieren dieselben an Gewicht, indem zunächst Krystallwasser entzogen wird und dann die Säure selbst zu sublimiren anfängt. Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

1) 0,4080 Grm. gaben 0,2187 Kohlensäure und 0,0436 Wasser.

2) 0,4220 Grm., mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in zugeschmolzener Röhre oxydirt, gaben 0,6286 Bromsilber und 0,0072 Silber.

Daraus leitet sich die Formel $C_3H_2Br_2O_3$ ab :

		berechnet	gefunden
C_3	36	14,63	14,60
H_2	2	0,82	1,17
Br_2	160	65,04	64,64
O_3	48	19,51	—
	246	100,00	

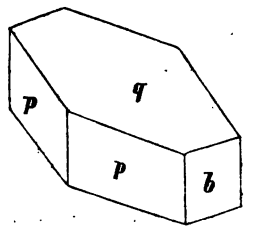
In diesem Zustande krystallisirt die Bibrombrenztraubensäure aus trockenem Aether in feinen langen Nadeln und schmilzt bei 89 bis 91°, indem sie theilweise sublimirt. Auch die krystallwasserhaltige Säure ist in Aether leicht löslich, so dafs sie der wässerigen Lösung durch letzteren entzogen werden kann. Die aus Wasser krystallisirte Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser; die rhombischen Tafeln sind also nach der Formel $C_3H_2Br_2O_3$, $2H_2O$ zusammengesetzt. Hr. Dr. P.

Groth hat die Güte gehabt, die Krystallform derselben genauer zu bestimmen und giebt darüber Folgendes an:

„Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältnifs der Brachydiagonale : Makrodiagonale : Vertical-Axe $a : b : c = 0{,}4466 : 1 : 0{,}6196$.

Kurze rhombische Prismen $p = \infty P$, mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten, $b = \infty \breve{P} \infty$, am Ende begrenzt durch das Brachydoma $q = \breve{P} \infty$, welches aber fast an allen Krystallen nur mit *einem* parallelen Flächenpaar ausgebildet auftritt, so dafs dieselben als monokline Prismen mit schiefer Basis erscheinen (siehe Figur). Die optische Untersuchung bewies jedoch unzweifelhaft, dafs sie rhombisch sind. Die Flächen werden an der Luft etwas matt, daher die Messungen nicht genau sind.



	Es wurde gefunden:	berechnet:
p : p an a	= 132°0′	131°52′
p : b	= *114°4′	
q : q an c	=	116°26′
q : b	= *121°47′	

Spaltbar vollkommen nach $b = \infty \breve{P} \infty$, die *optische Axenebene* ist $\infty \breve{P} \infty$, die Halbirende des spitzen Winkels der optischen Axen ist die Verticalaxe c, die nicht starke Doppelbrechung *positiv*. Scheinbare Winkel der optischen Axen = 23°49′ Roth, 24°37′ Blau."

Bei der erwähnten Verwitterung der Bibrombrenztraubensäure an der Luft geht zunächst nur ein Mol. Wasser fort; um dieselbe wasserfrei zu erhalten, ist es nöthig, sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen zu lassen, bis der Gewichtsverlust mehr als 2 Mol. H_2O entspricht. Mit den letzten Spuren Krystallwasser sublimirt unvermeidlich etwas Säure, so dafs das Gewicht nicht vollkommen constant wird.

Die Salze der Säure zersetzen sich leicht unter Ausgabe von Brommetallen.

3) Umwandlungen der Bibrombrenztraubensäure.

Es ist bekannt, dafs Brenztraubensäure sich leicht in Essigsäure und Ameisensäure resp. Kohlensäure zersetzt. Diese Spaltung in zwei Säuren ist für die Ketonsäuren characteristisch; denn dieselben bestehen aus zwei Gruppen, von denen die eine durch Hydroxyl, die andere durch Wasserstoff zu einer Säure ergänzt wird. Es bedarf also für die erwähnte Zerlegung nur der Elemente des Wassers:

$$\begin{matrix} CO\,.\,CH_3 \\ CO\,.\,OH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} = \frac{CH_3\,.\,CO\,.\,OH}{HCO\,.\,OH}$$

Diese Spaltung tritt bei der substituirten Brenztraubensäure mit noch gröfserer Leichtigkeit ein und erschwert die Darstellung einfacher Umwandlungsproducte in hohem Grade; man erhält die letzteren trotz aller Vorsicht in nur geringen Mengen und mit den Producten weiterer Zersetzung verunreinigt. So lieferte die Monobrombrenztraubensäure, wie oben gezeigt wurde, unter dem Einflusse von Silberoxyd schon in der Kälte Essigsäure, und so erhält man bei gleicher Behandlung der Bibrombrenztraubensäure stets als Hauptproduct Oxalsäure, offenbar nur ein Spaltungsproduct des zuerst durch Ersetzung des Broms entstandenen. Daneben bleibt übrigens, wenn man die Erwärmung, die in diesem Falle nicht zu vermeiden ist, wenn alles Brom an Silber gebunden werden soll, möglichst spart, eine Säure von 3 Atomen Kohlenstoff erhalten, die alle Eigenschaften der Mesoxalsäure zeigt. Das Calciumsalz derselben war in Wasser verhältnifsmäfsig leicht löslich und liefs sich daher von demjenigen der Oxalsäure vollständig trennen.

Zwei Calciumbestimmungen ergaben folgende Zahlen.

1) 0,2638 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen 0,0788 CaO, entsprechend 0,0563 Ca.

2) 0,2925 Grm. gaben 0,2102 $CaSO_4$, entsprechend 0,0618 Ca.

Daraus berechnen sich :

1	2
21,34 pC.	21,13 pC. Ca.

Die Formel $C_3O_5Ca, 2H_2O$ verlangt 20,9 pC. Ca.

Bei höherer Temperatur verliert das Salz noch viel an Gewicht; im Ganzen nahmen 0,3016 Grm. bei 160° um 0,0869 Grm. ab. Diefs entspricht 28,81 pC. und deutet auf die Formel $C_3O_5Ca, 3\frac{1}{2}H_2O$ für das lufttrockene Salz, welche 28,7 pC. Wasser verlangt. Das Silbersalz der Säure wird leicht reducirt und verpufft beim Erhitzen im trockenen Zustande.

Ich habe mich vielfach bemüht, diese Daten durch die Resultate einer Verbrennung zu vervollständigen; aber vergebens. Baeyer *) hat schon hervorgehoben, dafs es nicht gelingt, aus dem mesoxalsauren Baryum die Säure unverändert abzuscheiden. Diefs ist auch bei dem Calciumsalz der Fall. Aufserdem waren die selbst aus gröfseren Mengen Bibrombrenztraubensäure erhaltenen Spuren löslichen Calciumsalzes meist nur zu qualitativen Proben ausreichend. In beträchtlicher Menge fand sich dagegen stets Oxalsäure vor, die bekanntlich leicht durch Spaltung der Mesoxalsäure entsteht, deren Auftreten also die Annahme bestätigt, dafs die letztere Säure das eigentliche Product der Umwandlung von Bibrombrenztraubensäure durch Silberoxyd ist.

Stellt man diefs mit den anderen experimentellen Ergebnissen zusammen, welche die wechselseitigen Beziehungen der einfachsten Ketonsäuren betreffen, nämlich der Reduction der Carbacetoxylsäure zu Brenztraubensäure und der letzteren

*) Diese Annalen CXXXI, 299.

zu Aceton, so erscheint es hinlänglich begründet, dafs Aceton, Brenztraubensäure, Carbacetoxylsäure und Mesoxalsäure in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie Propan, Propionsäure, Fleischmilchsäure und Malonsäure.

Die Bibrombrenztraubensäure wird, wie schon erwähnt, durch Basen leicht angegriffen: so auch durch Ammoniak. Bei gelindem Erwärmen mit alkoholischer Ammoniaklösung verkohlt die Substanz; man beschränkt sich daher auf die Anwendung einer wässerigen Lösung und eliminirt mit deren Hülfe das Brom der Säure durch 4-5 stündiges Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° vollständig. Das neben bromwasserstoffsaurem Ammoniak entstandene Product ist eine sehr schwache stickstoffhaltige Säure. Beim Eindampfen der Flüssigkeit nimmt dieselbe saure Reaction an und hinterläfst eine krystallinische Masse, die sich durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von der Hauptmenge des Ammoniaksalzes befreien läfst. Man löst dann in mehr Wasser unter Zusatz von Ammoniak, schüttelt mit Thierkohle und fällt mit absolutem Alkohol zunächst eine gallertartige Substanz, die sich durch Wiederholung dieser Operation mittelst Aether-Alkohol, bis keine Bromreaction mehr eintritt, in ziemlich reinem Zustande — wenigstens krystallinisch — erhalten läfst. Es sind kleine Nadeln, die noch Ammoniak enthalten, aber sauer reagiren. Wenn man dieselben in mehr Ammoniak löst und mit salpetersaurem Silber versetzt, so fällt ein Doppelsalz als weifser käsiger Niederschlag, der in viel Salpetersäure löslich ist.

0,1789 Grm. dieses Salzes gaben 0,1355 Chlorsilber.

Diefs entspricht 56,9 pC. Ag; die Formel $C_3H(NH)O_3Ag$, NO_3Ag — Doppelsalz von Imidobrenztraubensäure und Salpetersäure — verlangt 57,14 pC. Ag.

Danach ist das Product der Einwirkung von Ammoniak

auf Bibrombrenztraubensäure eine Imidosäure : $\begin{matrix} CH.NH \\ CO \\ CO.OH \end{matrix}$ von wenig ausgeprägtem Character, die mit Vorliebe Doppelsäuren und nur schwierig für sich allein Salze bildet. Ich denke diesen Gegenstand noch weiter zu verfolgen und will einstweilen nur erwähnen, dafs bei Anwendung von Anilin an Stelle von Ammoniak die Reaction anders verläuft: bereits nach gelindem Erwärmen tritt lebhafte und anhaltende Entwickelung von Kohlensäure ein; das Molecul der Brenztraubensäure bleibt also nicht als solches erhalten.

4) Destillation brenztraubensaurer Salze.

Die Essigsäure und ihre Homologen condensiren sich bei trockener Destillation ihrer Salze in streng gesetzmäfsiger Weise : unter Austritt von 1 Mol. kohlensauren Salzes treten die Reste zweier Molecule zu einem Aceton zusammen. Wenn die Ketonsäuren sich eben so verhielten, so müfsten bei diesem Processe Verbindungen der Gruppe $(CO-CO)''$ entstehen. Brenztraubensäure und Essigsäure müfsten Diacetyl liefern, ebenso wie aus Propionsäure und Essigsäure Methyläthylaceton entsteht :

$$CH_3.CO.CO.OM + CH_3.CO.OM = CO_3M_2 + CH_3.CO.CO.CH_3$$

entsprechend :

$$CH_3.CH_2.CO.OM + CH_3.CO.OM = CO_3M_2 + CH_3.CH_2.CO.CH_3.$$

Das ist aber nicht der Fall. Wenn man ein Gemenge von essigsaurem und brenztraubensaurem Calcium der Destillation unterwirft, so ist das Product ein Aceton und zwar Dimethylaceton. Dasselbe tritt ein, wenn brenztraubensaures Salz für sich allein destillirt wird. Man könnte daher versucht sein, anzunehmen, dafs die Ketonsäure sich beim Erhitzen zunächst in Essigsäure und Kohlensäure zerlegt und dafs dann nur Condensationsproducte der ersteren gebildet

werden. Dagegen spricht aber das Auftreten einer Säure in dem Destillat, welche nur von der Brenztraubensäure abgeleitet werden kann. Man findet neben Aceton Brenzweinsäure (Schmelzpunkt 112°), deren Bildung sich aus folgender Gleichung erklärt:

$$2\,C_3H_4O_3 = CO_2 + C_5H_8O_4$$
(Brenztraubensäure) (Brenzweinsäure).

Die Ketonsäure ist also wohl der Condensation unter Austritt von Kohlensäure fähig; ja man kann sogar hiernach annehmen, dafs die bei der Destillation der Weinsäure bekanntlich in sehr geringer Menge auftretende Brenzweinsäure ihre Entstehung nur der vorher gebildeten Brenztraubensäure verdankt. Wenn die Weinsäure zunächst Kohlensäure abgiebt, so mufs Glycerinsäure entstehen. Diese liefert unter Austritt von 1 Mol. Wasser Brenztraubensäure, und ein Theil der letzteren, — welche stets die Hauptmenge des Productes ausmacht — condensirt sich zu Brenzweinsäure. Man hat folgende Aufeinanderfolge:

1) $C_4H_6O_5 = CO_2 + C_3H_6O_4$
(Weinsäure) (Glycerinsäure).

2) $C_3H_6O_4 = H_2O + C_3H_4O_3$
(Brenztraubensäure).

3) $2\,C_3H_4O_3 = CO_2 + C_5H_8O_4$
(Brenzweinsäure).

Die Klasse der Ketonsäuren umfafst aufser Brenztraubensäure, Carbacetoxylsäure und Mesoxalsäure, sowie den von Frankland und Duppa bereits als Acetonkohlensäuren bezeichneten *) Körpern aller Wahrscheinlichkeit nach noch viele derjenigen Säuren, die man als Oxysäuren ansieht, ohne ihre Constitution genauer zu kennen.

---

*) Diese Annalen CXXXVIII, 210.

Nach dem, was in der Einleitung angedeutet wurde, sind die Mifsverständnisse in dieser Beziehung wohl zu heben; denn die Oxysäuren lassen sich durch sehr deutliche Reactionen characterisiren, die Aldehydsäure hat ebenfalls sehr bezeichnende Eigenschaften, und es wird auch gelingen, Unterschiede der Ketonsäuren und Oxydsäuren festzustellen, wenn die letzteren einmal zugänglich geworden sind.

In diesem Sinne will ich hier noch einer Säure erwähnen, die immer wieder als Oxysäure bezeichnet wird, obwohl Versuche bekannt sind, die diese Auffassung unmöglich machen. Ich meine die Brenzschleimsäure. Schmelz und Beilstein *) haben schon durch das negative Resultat der Einwirkung von Chloracetyl dargethan, dafs diese Säure kein Hydroxyl aufser dem in der Carboxylgruppe befindlichen enthält. Nichtsdestoweniger hat in neuerer Zeit H. Schiff wieder die Ansicht ausgesprochen **), dafs man in der Brenzschleimsäure die Oxysäure eines Kohlenwasserstoffs C_4H_4 vor sich habe, und erklärt sich ganz vor Kurzem Limpricht in demselben Sinne ***). Ich habe nicht nur die Versuche von Schmelz und Beilstein, sowie die früheren von Liès-Bodart, bezüglich der Chloridbildung wiederholt, sondern mich weiter mit Brenzschleimsäure beschäftigt. Es erscheint nicht geeignet, darüber Näheres mitzutheilen, bevor positive Resultate erlangt sind; doch will ich hier dasjenige zusammenstellen, wodurch die Auffassung des erwähnten Körpers als Oxysäure unzulässig wird.

Durch Behandlung desselben mit Phosphorsuperchlorid erhält man ein normales Säurechlorid, welches mit Wasser Brenzschleimsäure regenerirt (Liès-Bodart). Dieses

*) Diese Annalen Suppl. III, 283.

**) Daselbst VI, 24.

***) Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. II, 211.

Chlorid, mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, wird unter Ausgabe von Chlorwasserstoff in das Chlorid einer chlorhaltigen Säure verwandelt, welches bei Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser ebenfalls Brenzsohleimsäure regenerirt. Die letztere enthält also kein Hydroxyl aufser der Carboxylgruppe.

Durch anhaltendes Kochen mit Chloracetyl gelingt es nicht, eine Acetylobrenzschleimsäure aus der vermeintlichen Oxysäure zu erhalten; dieselbe enthält also kein durch Säureradicale vertretbares Wasserstoffatom.

Jodwasserstoff bewirkt keine einfache Reduction, sondern vollständige Verkohlung. Dazu kommt — um auch die Auffassung des in Rede stehenden Körpers als Aldehydsäure auszuschliefsen —, dafs derselbe durch anhaltendes Kochen mit Basen, z. B. Baryt, weder in eine zweibasische Säure verwandelt, noch überhaupt verändert wird. Die Brenzschleimsäure kann also, insofern sie ein Atom Sauerstoff noch aufser der Carboxylgruppe enthält, nur eine Keton- oder Oxydsäure sein. Eben so unhaltbar, als der Vergleich derselben mit der Salicylsäure, ist der des damit verwandten Pyrrols mit dem Anilin *).

Das Pyrrol zeigt nicht nur mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff keinerlei Reaction, sondern bleibt bei längerer Behandlung mit Jodäthyl, sowie mit Jodäthyl und Kali unverändert: dasselbe ist also weder eine Amin- noch eine Imidbase.

*) Limpricht a. S. 273 a. O.

II. Ueber Naphtol und Carbonaphtolsäure;

von *Ad. Eller.*

Die Darstellung des dem Phenol entsprechenden Hydroxylderivats des Naphtalins ist zuerst Griefs gelungen, und zwar unter Anwendung von Naphtylamin. Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin entstehende Diazonaphtalin erzeugt beim Kochen mit Wasser Naphtol: $C_{10}H_7 . OH$.

Diese Art der Darstellung ergiebt aber eine sehr geringe Ausbeute; obwohl ich das Verfahren in mannigfachster Weise modificirte, namentlich in alkoholischer und ätherischer, statt in wässeriger Lösung arbeitete, wurden stets nur Spuren von Naphtol erhalten; dagegen bildeten sich beträchtliche Mengen eines grünen, metallisch glänzenden Körpers, dessen auch Griefs Erwähnung thut und der wahrscheinlich Diazoamidonaphtalin ist. Diese Substanz löst sich leicht mit schöner rother Farbe in Aether und Alkohol, ohne jedoch zu krystallisiren.

Nach diesen Erfahrungen schien es besser, zur Darstellung des Naphtols den anderen Weg zu betreten, welchen Dusart, Kekulé und Wurtz neuerdings zur Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in deren Hydroxylderivate angegeben haben und welcher auf der Zersetzung der Sulfosäuren durch schmelzendes Kali beruht. Diefs Verfahren empfahl sich bald durch seinen weit glatteren Verlauf. Man kann die naphtalinsulfosauren Salze entweder im Oelbade bei 150 bis 200° durch Kali zersetzen, oder einfacher in einer Silberschale, indem man dieselben fein gepulvert in schmelzendes Kali einträgt. Statt der von Dusart angewandten Kalisalze wurden ohne Nachtheil die direct durch Neutralisation der Sulfosäuren erhaltenen Bleisalze verwandt.

Das Schmelzproduct kann, nachdem die Masse in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt ist, durch Alkohol oder Aether von dem Chlorblei getrennt und gereinigt werden. Es wird jedoch am Schönsten durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen erhalten : blendend weifse Nadeln beginnen schon im Kühlrohre sich auszuscheiden — derart, dafs man nicht zu stark kühlen darf — und vermehren sich nachher beim Stehen des mitdestillirten Wassers noch beträchtlich. Die Krystalle besafsen einen deutlich an Phenol erinnernden Geruch und schmolzen bei 92°, während Griefs 91° angiebt.

Die Analyse setzte die Identität derselben mit dem Spaltungsproduct des Diazonaphtalins aufser Zweifel.

0,1876 Grm., unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,5772 Kohlensäure und 0,1040 Wasser.

Die daraus abgeleiteten Zahlen stimmen mit der Formel $C_{10}H_8O$ überein :

		berechnet	gefunden
C_{10}	120	83,33	83,36
H_8	8	5,55	6,13
O	16	11,12	—
	144	100,00.	

Da nun nach Faraday's Angaben, welche neuerdings Merz bestätigte, zwei isomere Naphtalinsulfosäuren existiren, so war neben dem so erhaltenen Naphtol noch ein anderes, isomeres zu erwarten. Die Sulfosäuren werden daher nach den Angaben von Merz getrennt und jede für sich den weiteren Processen unterworfen. Nichtsdestoweniger erhielt ich stets dasselbe Naphtol. Bei dem Versuche, dieſs durch eine Feststellung der Identität oder Nicht-Identität der freien Säuren, deren Bleisalze verwandt waren, zu controliren, zeigte sich, dafs diese nicht aschenfrei zu erhalten waren. Das angewandte kohlensaure Blei enthielt lösliche Carbonate; in Folge dessen war die Trennung der Salze keine voll-

ständige und bedarf daher das erwähnte Resultat bezüglich des Naphtols der Bestätigung durch eine weitere Untersuchung *).

Zunächst war, wie man sieht, der Weg gefunden, das von Griefs nur spurenweise erhaltene Naphtol in beliebigen Mengen rein zu erhalten; ich wandte mich daher der näheren Untersuchung dieses interessanten Körpers zu.

Die Analogie desselben mit dem Phenol, an welches bereits der Geruch deutlich erinnert, ist unverkennbar. Gut characterisirte Metallverbindungen des Naphtols sind schwer zu erhalten; eben so sind die durch Einwirkung von Chlor und Brom erhaltenen Abkömmlinge nicht leicht zu reinigen.

Durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Naphtol wurde eine Oxycarbonsäure des Naphtalins erhalten; diefs reiht sich der Umwandlung des Phenols in Salicylsäure an, welche Kolbe und Lautemann beschrieben haben. Die Reaction geht bei dem Naphtol mit Leichtigkeit vor sich und giebt eine gute Ausbeute. Das Gemenge von 1 Mol. $C_{10}H_8O$ und 1 Mol. Na_2 erhitzt sich beim Ueberleiten von trockener Kohlensäure. Wenn die Substanzen möglichst innig gemischt sind, so sublimirt nur wenig unverändertes Naphtol und findet bei der Wärme des Wasserbades unter Aufschäumen der Masse und Schmelzen des Natriums die nahezu vollständige Ueberführung in das Natriumsalz der neuen Säure statt. Man läfst dann die Masse kurze Zeit an der Luft liegen, damit etwa noch vorhandenes Metall sich oxydire, löst in ziemlich viel Wasser und fällt mit Salzsäure die ausnehmend schwer lösliche organische Säure als gelblich gefärbte Flocken aus.

Diese Flocken werden durch Umkrystallisiren aus Al-

*) Vgl. die nachfolgende Abhandlung von L. Schaeffer.

kohol oder Aether gereinigt und verwandeln sich in kleine, sternförmig gruppirte, farblose Nadeln.

Die Verbrennung der Substanz ergab folgendes Resultat:

0,3166 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,8103 Kohlensäure und 0,1346 Wasser.

Diefs führt zu der Formel $C_{11}H_8O_3$.

		berechnet	gefunden
C_{11}	132	70,21	69,80
H_8	8	4,25	4,70
O_3	48	25,54	—
	188	100,00.	

Als Namen für die neue Säure schlage ich Carbonaphtolsäure vor; dieselbe hat die Constitution $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}$, entspricht also den Oxycarbonsäuren des Benzols und reiht sich als zweite Säure des Naphtalins der von A. W. Hofmann und von Merz entdeckten Menaphtoxylsäure an.

Die Carbonaphtolsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich, in heifsem nicht beträchtlich mehr; sie wird dagegen von Benzol, Alkohol und Aether leicht aufgenommen, sowie durch letzteren der wässerigen Lösung entzogen. Sie besitzt keinen auffallenden Geruch, krystallisirt wie oben erwähnt, reagirt in Lösung stark sauer und schmilzt bei 186 bis 188° unter Bräunung. Die Schwerlöslichkeit derselben bleibt in den meisten Salzen erhalten: selbst das Kaliumsalz krystallisirt beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung unmittelbar in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Die Kupfer- und Bleisalze sind schwerlösliche Niederschläge, das erstere grün, das andere weifs. Ebenso fällt das Silbersalz aus salpetersaurem Silber als weifser käsiger Niederschlag; der letztere verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure nicht, weil sich die freie Säure unlöslich ausscheidet. Man erkennt diefs

daran, dafs die Flüssigkeit beim Schütteln mit Aether sofort klar und der Aether sauer wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von carbonaphtolsaurem Kalium erhält man eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit; Eisenvitriol bewirkt erst nach längerem Stehen eine dunkel violette Färbung. Chlorbaryum erzeugt keinen Niederschlag.

Wenn man das Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, so treten ganz ähnliche Erscheinungen auf, wie bei analoger Behandlung des Phenols von Kolbe und Schmitt beobachtet wurden. Das Gemenge von 2½ Th. Naphtol, 1 Th. Oxalsäure und 1 Th. Schwefelsäure nimmt schon in der Kälte eine schöne hochrothe Farbe an. Durch längeres Erhitzen auf 140 bis 150° wandelt man dasselbe in einen rothbraunen Lack um, der auf den Bruchflächen kupferartigen Glanz hat. Die Masse ist nicht krystallinisch, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, dagegen leicht beim Erwärmen mit den letzteren Lösungsmitteln. Von alkoholischem Ammoniak und Kali wird sie bald aufgenommen: man erhält prächtig grüne und blaue Lösungen, deren Farbe aber unbeständig ist, und aus denen durch Säuren rosenrothe Flocken gefällt werden.

III. Ueber isomere Naphtole und einige Derivate derselben;

von *L. Schaeffer*.

Beim Behandeln von Naphtalin mit Schwefelsäure hat schon Faraday *) die Bildung zweier Naphtalinmonosulfosäuren beobachtet. Spätere Untersuchungen von Liebig

*) Philos. Transact. 1826, S. 140.

und Wöhler*) und von Regnault**) haben die Existenz einer dieser Säuren wieder zweifelhaft gemacht. Berzelius***) hingegen erhielt beide Säuren. In neuester Zeit hat V. Merz †) diese Untersuchungen wieder aufgenommen und die Angaben von Faraday und Berzelius über zwei Naphtalinmonosulfosäuren bestätigt; gleichzeitig beschreibt er ein Verfahren, nach welchem beide Säuren stets neben einander erhalten und leicht von einander getrennt werden können.

Eller ††) hat aus diesen Sulfosäuren die Hydroxylderivate, von denen eines schon von P. Griefs †††) auf anderem Wege erhalten worden war, durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt und gefunden, dafs aus beiden Säuren ein und dasselbe Naphtol erhalten wird.

Dieses Resultat kann nur als ein vorläufiges angesehen werden. Beim Arbeiten mit grôfseren Mengen und namentlich bei Berücksichtigung des mit Wasserdämpfen nicht oder schwer destillirbaren Theils des Schmelzproductes hat sich herausgestellt, dafs zwei in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene Naphtole entstehen.

Die genau nach dem Merz'schen Verfahren dargestellten naphtalinsulfosauren Bleisalze wurden mit dem nahezu gleichen Gewichte Kalihydrat geschmolzen. Die zuerst ziegelrothe Masse färbt sich allmälig dunkler und nach einiger Zeit grünschwarz. Beim Eintreten der Grünfärbung wird das Feuer entfernt. Die erkaltete Masse wird in Wasser

*) Pogg. Ann. XXIV, 109.

**) Ann. chim. phys. LXIV, 87.

***) Diese Annalen XXVIII, 9.

†) Zeitschrift für Chemie 1868, S. 393.

††) Berichte d. d. chem. Ges. 1868, S. 165 [vgl. die vorstehende Abhandlung].

†††) Jahresb. f. Chemie u. s. w. für 1866, S. 460.

gelöst, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt. Das Naphtol scheidet sich sofort in kleinen Krystallen aus.

α Naphtol, $C_{10}H_7 . OH$. Das aus dem α naphtalinsulfosaurem Blei erhaltene Product wurde mittelst Wasserdämpfen überdestillirt; es scheidet sich aus dem Wasser meist schon im Kühlrohre in kleinen weifsen Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und langsames Erkalten bedeutend gröfser erhalten werden. So dargestellt bildet das α Naphtol weifse, stark seideglänzende Nadeln, die schwach phenolartig riechen und brennend schmecken. Der Staub reizt stark zum Niefsen. Angezündet brennt es mit leuchtender, stark rufsender Flamme. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich; heifses Wasser löst es in geringer Menge und scheidet es nach dem Erkalten zum gröfsten Theil krystallinisch aus. Sein Schmelzpunkt wurde bei 94° beobachtet (Eller 92°; Griefs 91°). Es siedet unzersetzt bei 278 bis 280°. Gelinde erwärmt sublimirt es ohne zu schmelzen in dünnen, stark glänzenden Nadeln.

Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässerige Lösung von α Naphtol und dann in Salzsäure, so färbt er sich im Sonnenlichte nach kurzer Zeit grün und zuletzt röthbraun. Dieselbe Färbung tritt auch im zerstreuten Tageslichte ein, nur ist längere Zeit erforderlich. Versetzt man eine wässerige Lösung mit Chlorkalk, so tritt sofort eine tief dunkelviolette Färbung und Abscheidung gleich gefärbter Flocken ein; beim Erwärmen wird die Masse braun und bei Zusatz von Ammoniak wieder farblos. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine weifse milchige Trübung, die alsbald durch Roth in Violett übergeht, während gleichzeitig violette Flocken sich abscheiden. Beim Erwärmen scheiden sich sofort violette Flocken aus.

Die Analyse des α Naphtols ergab bei Anwendung von:

1) 0,2317 Grm. 0,7066 CO_2 und 0,1213 H_2O.
2) 0,2133 Grm. 0,6507 CO_2 und 0,1072 H_2O.

	berechnet		gefunden	
			I	II
C_{10}	120	83,33	83,16	83,21
H_8	8	5,55	5,78	5,58
O	16	11,12	—	—
$C_{10}H_8O$	144	100,00.		

β Naphtol, $C_{10}H_7 . OH$. Das aus dem β naphtalinsulfosauren Blei erhaltene Naphtol läfst sich mit Wasserdämpfen nur äufserst schwierig destilliren, so, dafs seine Reinigung auf diese Art nicht ausführbar ist. Es wurde zur Entfernung beigemischten Chlorbleies in Alkohol gelöst, der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand so lange aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bis er vollkommen weifs geworden war.

So gereinigt bildet das β Naphtol kleine weifse, stark glänzende Krystallblättchen; es ist fast geruchlos, besitzt einen brennenden Geschmack und reizt stark zum Niefsen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, schwer in siedendem Wasser, woraus es sich nach dem Erkalten fast vollständig in blätterigen Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 122° und destillirt unzersetzt bei 285 bis 290°. Gelinde erwärmt sublimirt es, ohne zu schmelzen und bildet feine weifse Krystallblättchen.

Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässerige Lösung von β Naphtol und dann in Salzsäure, so tritt im Sonnenlichte sowohl als auch im zerstreuten Tageslichte eine ähnliche Farbenreaction wie beim α Naphtol ein; nur findet hier die Färbung rascher statt als bei jenem. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Chlorkalk, so wird sie schwach gelb gefärbt und durch einen Ueberschufs des letzteren wieder entfärbt. Fügt man Ammoniak hinzu, so scheiden sich beim Erwärmen gelbe Flocken ab. Setzt man zu einer wässerigen

Lösung Eisenchlorid, so tritt zuerst eine schwache grüne Färbung ein, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit weifse Flocken ab, die auch nach längerem Stehen ihre Farbe nicht ändern. Beim Erhitzen färben sich die Flocken braun.

Die Analyse des β Naphtols ergab bei Anwendung von:

1) 0,2214 Grm. 0,6747 CO_2 und 0,1120 H_2O.
2) 0,2416 Grm. 0,7372 CO_2 und 0,1240 H_2O.

	berechnet		gefunden	
			I	II
C_{10}	120	83,33	83,11	83,21
H_8	8	5,55	5,69	5,71
O	16	11,12	—	—
$C_{10}H_8O$	144	100,00.		

Die Chlorkalk- und Eisenchlorid-Reactionen sind die besten und sichersten zur Unterscheidung der beiden Naphtole; es ist durch dieselben sogar möglich, Gemische von α und β Naphtol zu erkennen, da die Färbungen des α Naphtols um so weniger intensiv sind, je mehr von der β Modification beigemischt ist. Ein Versuch, durch Erhitzen von β Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure einen Farbstoff zu erzeugen, gab ein negatives Resultat.

Aus einem Gemenge beider Naphtole die *vollständig reinen* Körper abzuscheiden ist mir bis jetzt in keiner Weise gelungen; weder Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln, noch Destilliren mit Wasserdämpfen oder der Naphtole für sich führt zu reinen Producten. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen wird stets β Naphtol neben dem freilich überwiegenden α Naphtol erhalten; nach einiger Zeit scheint so gut wie Nichts mehr überzugehen, während doch ein beträchtlicher Rückstand bleibt; dieser letztere ist aber auch noch ein Gemenge. Solche Gemenge schmelzen, je nach den relativen Mischungsverhältnissen, höher oder niedriger als α Naphtol; der Schmelzpunkt kann sich bis etwa 70° erniedrigen.

Versuche, eine der beiden Modificationen des Naphtols durch Erhitzen mit Wasserdämpfen auf möglichst hohe Temperatur in die andere zu verwandeln, haben gezeigt, dafs jede derselben ihre Individualität vollständig erhält: die Schmelzpunkte blieben ganz unverändert.

Noch tritt die Verschiedenheit der beiden Isomeren aufser in dem chemischen Verhalten, auf das ich gleich näher eingehen werde, an der Krystallform, welche Hr. Dr. Groth die Güte gehabt hat zu bestimmen, deutlich hervor. Da es trotz mannigfachen Umkrystallisirens aus Benzol und Chloroform schwierig war, vollständig ausgebildete Krystalle zu erhalten, sondern meistens nur eine oder zwei Flächen zu Messungen tauglich wären, so läfst Hr. Groth die mitgetheilten Zahlen nur als vorläufige gelten, welche genauere Feststellung durch Untersuchung besser ausgebildeter Krystalle bedürfen.

„α-Naphtol: das *Krystallsystem* ist *monoklinisch*, das *Axenverhältnifs* (Klinodiag. : Orthodiag. : Verticalaxe):

$$a : b : c = 2{,}213 : 1 : 4{,}551$$
$$\beta = 62°40'.$$

Die sehr kleinen und stets gerundeten Krystalle sind tafelförmig nach der Basis c und nach der Orthodiagonale verlängert; sie sind begrenzt durch ein sehr stumpfes Prisma p, auf dessen scharfe Kanten die schiefe Basis gerade aufgesetzt ist; dieses ist immer sehr schmal, indem die Krystalle durch die Rundung der Basis seitlich dünn keilförmig auslaufen. Die Abstumpfung der scharfen Prismakante a ist stets eben und glänzend; endlich findet sich sehr schmal ein hinteres Grunddoma y.

Danach sind die Zeichen der Flächen: $c = 0P$, $p = \infty P$, $a = \infty P\infty$, $y = +P\infty$.

Die nur ganz angenähert anzustellenden Messungen ergaben:

	berechnet	beobachtet
p : p (vorn)	= 52°40′	
a : c		*117°20′
c : p		*100°30′
a : p	116°20′	114° bis 115° (ungefähr)
y : c		*91°45′
y : a	146°55′	140°58′

Spaltbarkeit nach der Basis ist vorhanden, aber nur schwer darzustellen.

β Naphtol krystallisirt leicht in scharfkantigen, ringsum ausgebildeten Krystallen, rhombischen Tafeln, welche aber nur aus der Basis c und einem Prisma p, auf dessen scharfe Kante die schiefe Endfläche gerade aufgesetzt ist, bestehen. Die Flächen sind zwar hellglänzend, aber uneben, daher die Messungen nur ungefähre. Diese ergaben:

p : p (vorn) = 80°13′.
p : c = 108°43′.

Daraus folgt das monokline Axenverhältnifs:

a : b : c = 1,3688 : 1 : ?
β = 60°8′.

Spaltbarkeit nach der Basis *vollkommen* und leicht zu erhalten.

Man sieht hieraus, dafs α und β Naphtol krystallographisch und physikalisch (Spaltbarkeit) zwei bestimmt verschiedene Körper sind. Andererseits bieten aber ihre Krystallformen unter einander, und vorzüglich mit denen des Naphtalins, gewisse Beziehungen dar. Da indessen die Kenntnifs der Formen der beiden isomeren Naphtole durch besser ausgebildete Krystalle hoffentlich noch vervollständigt werden wird, behalte ich mir genauere Mittheilungen darüber noch vor.“

Naphtolate. — Wie das Phenol, so lassen sich die Naphtole mit Metallen, so z. B. Kaljum, Natrium, Baryum verbinden, und zwar sowohl durch Einwirkung der Metalle

selbst, als auch durch Behandeln mit den Oxydhydraten; doch ist es mir nicht gelungen, eine dieser Verbindungen in vollkommen reinem Zustande zu erhalten. Natrium in geschmolzenes Naphtol eingetragen entwickelt Wasserstoff; es läfst sich aber nicht alles Naphtol in Naphtolnatrium überführen. Natron-, Kali-, Barythydrat lösen Naphtol auf. Die Lösungen färben sich aber alsbald dunkel und scheiden beim Eindampfen im Wasserbade Naphtol ab; selbst beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure wurden durch verharztes Naphtol dunkel gefärbte Verbindungen erhalten.

Durch Kohlensäure wird aus den wässerigen Lösungen das Naphtol ebenfalls wieder abgeschieden.

Durch Zusammenschmelzen der Naphtole mit festem Kali- oder Natronhydrat wurden gleichfalls keine, zur Analyse geeigneten Producte erhalten.

Naphtoläthyläther $C_{10}H_7.OC_2H_5$. — Löst man die Naphtole in Alkohol, fügt ein Molecul Kalihydrat und einen Ueberschufs von Jodäthyl hinzu und digerirt einige Zeit am aufsteigenden Kühler, so bemerkt man bald Abscheidung von Jodkalium. Nachdem die Reaction beendet war, wurde das Jodkalium abfiltrirt, der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt und die rückständige ölartige Masse mit Wasserdämpfen überdestillirt.

α Naphtoläthyläther. Dieser Aether destillirt mit Wasserdämpfen leicht über und scheidet sich in öligen farblosen Tropfen aus. Nachdem er von der gröfsten Menge Wasser getrennt war, wurde er im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und destillirt. So dargestellt bildet er eine fast farblose, ölige, eigenthümlich riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die bei 272° (corrig. 280,7°) ohne Zersetzung siedet und bei — 5° noch nicht fest wird. In Alkohol, Aether und Chloroform ist er leicht, in Wasser aber unlöslich.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 0,2259 Grm. 0,6906 CO_2 und 0,1470 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	83,72	83,40
H_{12}	12	6,98	7,03
O	16	9,30	—
$C_{12}H_{12}O$	172	100,00.	

β Naphtoläther. Dieser Aether scheidet sich beim Destilliren mit Wasserdämpfen in öligen Tropfen aus, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarren. Nachdem er von Wasser abfiltrirt war, wurde er im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und aus absolutem Aether umkrystallisirt. So dargestellt bildet er eine feste, farblose, krystallinische, sehr angenehm ananasartig riechende Masse, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. In Wasser ist er unlöslich, ertheilt diesem aber seinen angenehmen Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 33°; so lange er noch nicht vollständig trocken ist schmilzt er schon durch die Wärme der Hand. Eine Lösung in absolutem Alkohol oder gewöhnlichem Aether erstarrt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nur sehr langsam; aus absolutem Aether krystallisirt er sofort.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 0,2486 Grm. 0,7609 CO_2 und 0,1589 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	83,72	83,47
H_{12}	12	6,98	7,08
O	16	9,30	—
$C_{12}H_{12}O$	172	100,00.	

Naphtolacetyläther, $C_{10}H_7.OC_2H_3O$. — Zur Darstellung der Acetyläther wurden die Naphtole am aufsteigenden Kühler mit einem Ueberschufs von Acetylchlorid behandelt. Beim Zusammenbringen dieser beiden Körper tritt sofort heftige

Salzsäureentwickelung ein, die man zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Das überschüssige Acetylchlorid wurde dann abdestillirt.

α Naphtolacetyläther. Der nach dem Abdestilliren des Chloracetyls gebliebene ölige Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, bei sehr gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser gewaschen und über Aetzkali im Vacuum getrocknet. So dargestellt bildet dieser Aether eine klare, gelblich gefärbte, mit der Zeit dunkler werdende, fast geruchlose, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. In Wasser ist er unlöslich, leicht löslich hingegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wird er vollständig, durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heifsen Wasserbade theilweise unter Bildung von Naphtol und Essigsäure zersetzt. Auch beim längerem Aufbewahren tritt der Geruch der Essigsäure auf.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 0,2601 Grm. 0,7867 CO_2 und 0,1298 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	77,42	77,25
H_{10}	10	5,38	5,54
O_2	32	17,20	—
$C_{12}H_{10}O_2$	186	100,00.	

β Naphtolacetyläther. Der nach dem Abdestilliren des Acetylchlorids bleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst und der Alkohol in sehr gelinder Wärme abgedunstet. Der Aether scheidet sich als krystallinische Masse aus. Durch Waschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen über Aetzkali im Vacuum wurde er rein erhalten. Er bildet weifse, kleine, weiche, nadelförmige Krystalle von schwachem anisartigem Geruch. In Alkohol, Aether und Chloroform ist er leicht, in Wasser unlöslich. Der Schmelz-

punkt wurde bei 60° beobachtet. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen, beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heifsen Wasserbade, sowie beim längeren Aufbewahren wird er wie der α Aether zersetzt.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 0,2377 Grm. 0,6593 CO_2 und 0,1184 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	77,42	77,32
H_{10}	10	5,38	5,53
O_2	32	17,20	—
$C_{12}H_{10}O_2$	186	100,00.	

Phosphorsäurenaphtoläther, $PO.(C_{10}H_7O)_3$. — Mischt man äquivalente Mengen Naphtol und Phosphorsuperchlorid, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction ein; erwärmt man aber das Gemenge gelinde, so findet unter starkem Aufblähen heftige Salzsäureentwickelung statt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Masse in Wasser eingetragen und wiederholt mit Wasser und schwacher Kalilauge gewaschen. Die so erhaltene braune Masse wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die nähere Untersuchung der so erhaltenen Producte hat ergeben, dafs dieselben nicht die erwarteten Chlornaphtaline, sondern Naphtolphosphorsäureäther sind.

α *Phosphorsäurenaphtoläther.* Das aus α Naphtol auf die beschriebene Art erhaltene Product bildet kleine farblose Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 145° gefunden.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 0,2197 Grm. 0,6071 CO_2 und 0,0907 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{30}	360	75,63	75,37
H_{21}	21	4,41	4,58
P	31	6,51	—
O_4	64	13,45	—
$PO(C_{10}H_7O)_3$	476	100,00.	

β Phosphorsäurenaphtoläther. Dieser Aether krystallisirt in kleinen, weifsen, geruchlosen Nadeln; er löst sich leicht in Aether und Chloroform, in kaltem Alkohol ist er schwer, in heifsem leicht löslich; eine heifsgesättigte alkoholische Lösung scheidet die gröfste Menge des Aethers beim Erkalten in kleinen Krystallen aus. In Wasser ist er unlöslich, sein Schmelzpunkt liegt bei 108°.

Die Analyse ergab bei Anwendung von:

1) 0,2653 Grm. 0,7524 CO_2 und 0,1140 H_2O.
2) 0,2172 Grm. 0,5989 CO_2 und 0,0950 H_2O.
3) 0,2535 Grm. 0,0572 PO_3Mg.

	berechnet		gefunden		
			I	II	III
C_{30}	360	75,63	75,29	75,20	—
H_{21}	21	4,41	4,75	4,83	—
P	31	6,51	—	—	6,78
O_4	64	13,45	—	—	—
$PO.(OC_{10}H_7)_3$	476	100,00.			

Neben diesen krystallisirbaren Phosphorsäureäthern waren geringe Mengen öliger Flüssigkeiten gebildet worden, die Chlor enthielten, nicht krystallisirten und wahrscheinlich Monochlornaphtaline waren.

Die Bildung der Phosphorsäurenaphtoläther läfst sich leicht erklären. Wenn ein Mol. Phosphorsuperchlorid auf ein Mol. Naphtol wirkt, so entsteht Monochlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Beim weiteren Einwirken von einem Mol. Phosphoroxychlorid auf drei Mol. Naphtol bildet sich

Phosphorsäurenaphtoläther und Salzsäure. Die beiden folgenden Gleichungen drücken die vor sich gehenden Reactionen aus:

$$C_{10}H_7.OH + PCl_3Cl_2 = C_{10}H_7Cl + POCl_3 + HCl;$$
$$3\,C_{10}H_7.OH + POCl_3 = PO.(C_{10}H_7O)_3 + 3\,HCl.$$

Carbonaphtolsäuren, $C_{10}H_6\overset{OH}{\underset{COOH}{}}$. — Eller*) hat die von Kolbe und Lautemann gefundene Synthese der Salicylsäure auf das Naphtol angewandt und beobachtet, dafs bei Einwirkung von Natrium auf Naphtol in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure sich das Natriumsalz einer Säure bildet, die ihrer Zusammensetzung nach der Salicylsäure der Phenolreihe entspricht. Er hat diese Säure, die als Oxysäure der von A. W. Hofmann**) durch Destillation von oxalsaurem Naphtylamin und von Merz***) durch Behandeln der Naphtalinsulfosäure mit Cyankalium dargestellten Menaphtoxylsäure oder Naphtalincarboxylsäure betrachtet werden mufs, Carbonaphtolsäure genannt.

Da Eller mit Gemengen von α und β Naphtol gearbeitet hat, so habe ich diese Reaction mit den vollkommen reinen Körpern wiederholt.

α Carbonaphtolsäure. Diese Säure wurde nach der von Eller beschriebenen Methode dargestellt und gereinigt. Sie bildet ganz wie die Eller'sche Säure sternförmig gruppirte Nadeln, ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich hingegen in Aether und Alkohol. Das Verhalten gegen Blei-, Silber- und Kupfersalze sowie auch gegen Eisenchlorid stimmt mit dem von Eller angegebenen überein. Der Schmelzpunkt wurde bei 185 bis 186° gefunden (Eller 186 bis 187°).

*) Berichte d. d. chem. Ges. 1868, S. 248 [vgl. den vorhergehenden Aufsatz].

**) Daselbst 1868, S. 38.

***) Zeitschrift für Chemie N. F. IV, S. 33 und N. F. V, S. 38.

Nach diesen Beobachtungen unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs die beiden Säuren identisch sind, mit anderen Worten, dafs durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf ein Gemenge der Naphtole nur α Carbonaphtolsäure gebildet wird.

Durch eine Verbrennung wurde die von Eller für diese Säure gefundene Zusammensetzung bestätigt.

0,2316 Grm. gaben 0,6065 CO_2 und 0,0942 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{11}	132	70,21	70,06
H_8	8	4,25	4,43
O_3	48	25,54	—
$C_{11}H_8O_3$	188	100,00.	

β Carbonaphtolsäure. Das β Naphtol läfst sich nur sehr schwierig in die entsprechende Oxysäure überführen. Das Verfahren wurde in verschiedener Weise abgeändert, so z. B. das Natrium in kleinen Portionen in das geschmolzene Naphtol eingetragen, während trockene Kohlensäure durch den Kolben geleitet wurde, dann das Naphtol im Mörser innigst mit dem Natrium vermischt und unter zuerst gelindem später stärkerem Erwärmen Kohlensäure durch den Apparat geleitet; aber alle diese verschiedenen Operationen lieferten nur so viel Säure, dafs einige vergleichende Reactionen ausgeführt werden konnten. Das Naphtol war zum Theil in Naphtolnatrium umgewandelt, zum grofsen Theil aber war es verharzt.

Die Eigenschaften der β Carbonaphtolsäure sind denen der α Säure sehr ähnlich; sie fällt, wie jene, Lösungen von Blei-, Silber- und Kupfersalzen; nur die Färbung, welche Eisenchlorid hervorbringt, ist eine andere. Die α Säure wird rein blau gefärbt, die β Säure hingegen tintenartig violettschwarz.

Wird α Carbonaphtolsäure im zugeschmolzenen Rohre mit Jodwasserstoffsäure 4 bis 5 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, so findet sich nach dem Erkalten im Rohre neben einer wässerigen Flüssigkeit und ausgeschiedenem Jod eine braune harzartige Masse. Letztere wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die übergegangene krystallinische Masse wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie zeigte alle Eigenschaften des α Naphtols, war in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und schmolz bei 94°.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 0,2312 Grm. 0,7048 CO_2 und 0,1188 H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	83,33	83,12
H_8	8	5,55	5,71
O	16	11,12	—
$C_{10}H_8O$	144	100,00.	

Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf α Carbonaphtolsäure ist demnach diese letztere zu α Naphtol reducirt worden und schliefst sich in dieser Beziehung die Carbonaphtolsäure auf das Engste den Oxysäuren des Benzols an, da, wie Graebe *) gezeigt hat, diese letzteren durch Jodwasserstoff in höherer Temperatur ebenfalls zu Phenol reducirt werden.

Naphtolsulfosäuren, $C_{10}H_6\overset{OH}{\underset{SO_3H}{}}$. — Behandelt man die Naphtole mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so lösen sie sich sehr bald unter Bildung der Naphtolsulfosäuren.

α Naphtolsulfosäure. Man wendet das doppelte Gewicht concentrirter Schwefelsäure an und erwärmt auf dem Wasser-

*) Diese Annalen CXXXIX, 143.

bade, bis vollständige Lösung eingetreten ist und beim Vermischen mit Wasser keine Abscheidung von Naphtol mehr erfolgt. Die Flüssigkeit wird in Wasser eingetragen, zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Die Lösung des naphtolsulfosauren Bleies wurde vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das rohe Bleisalz scheidet sich in kleinen Nadeln ab, die mit einer braunen harzartigen Masse verunreinigt sind; zur weiteren Reinigung wurde die Krystallmasse zwischen Fliefspapier abgepreſst, in Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, zur Krystallisation gebracht, mit starkem Alkohol rasch abgewaschen und wiederholt umkrystallisirt. Das so gereinigte Bleisalz wurde zur Darstellung der freien Säure in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Lösung der freien Säure auf dem Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die α Naphtolsulfosäure bildet lange weifse, von einem Punkte radial sich erstreckende Nadeln, die sich fettig anfühlen, sehr zerfliefslich sind und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie schmilzt unter Bräunung bei 101°. In Salpetersäure löst sie sich leicht und scheidet nach kurzer Zeit ein krystallinisches Nitroproduct aus, welches, wie Wichelhaus und Darmstaedter zeigen (vgl. die nachfolgende Abhandlung derselben), Binitronaphtol ist. Setzt man zu einer Lösung Eisenchlorid, so tritt eine tief blaue Färbung ein, die beim Erwärmen in Grün übergeht; nach dem Erkalten erscheint die Flüssigkeit wieder blau. Chlorkalk bringt keine Färbung hervor.

α *Naphtolsulfosaures Blei.* Wird eine Lösung von α Naphtolsulfosäure mit überschüssigem kohlensaurem Blei gekocht, so entstehen zwei Bleisalze, von denen das eine in Wasser sehr schwer, das andere hingegen leicht löslich ist. Zur Trennung dieser beiden Salze wurde die Lösung zur

Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen. Das in Wasser schwer lösliche Salz bleibt zurück, während das leicht lösliche in den Alkohol geht. Das unlöslich gebliebene Salz wurde nochmals in Wasser gelöst und umkrystallisirt.

Es bildet kleine mikroscopische weifse Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich aber in schwach angesäuertem Wasser, selbst wenn die angewandte Säure Essigsäure ist.

Bei der Bleibestimmung des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,4323 Grm. 0,3046 SO_4Pb, entsprechend 48,13 pC. Pb. Die Formel $C_{10}H_6\overset{O}{\underset{SO_3}{}}\}Pb$ verlangt 48,25 pC. Pb. Es ist dieser in Wasser schwer lösliche Körper demnach ein naphtolsulfosaures Bleisalz, in welchem auch der Hydroxylwasserstoff durch Metall vertreten ist. Der Krystallwassergehalt dieses Salzes wurde bei Proben verschiedener Darstellungen verschieden gefunden; er schwankt zwischen 2 und 3 Moleculen: — 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. Salz; 5 Mol. H_2O auf 2 Mol. Salz; 3 Mol. H_2O auf 1 Mol. Salz.

Die alkoholische Lösung des anderen Bleisalzes wurde zur Krystallisation eingedampft und die erhaltenen Krystalle nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

So dargestellt bildet es kleine weifse, warzenförmig zusammengehäufte nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen.

Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2930 Grm. 0,3919 CO_2, 0,0603 H_2O und 0,1350 SO_4Pb.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	36,75	36,48
H_7	7	2,14	2,37
O_4	64	19,61	—
S	32	9,81	—
$Pb^1/_2$	103,5	31,69	31,47
$C_{10}H_6\overset{OH}{\underset{SO_3}{}}Pb^1/_2$	326,5	100,00.	

Beim Trocknen bei 100° verloren 0,4023 Grm. 0,0394 H_2O oder 9,79 pC. 2 Mol. Krystallwasser würden 9,93 pC. Wasser verlangen. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach :

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Pb + 4H_2O.$$

α Naphtolsulfosaures Calcium. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die freie α Naphtolsulfosäure mit reinem kohlensaurem Calcium neutralisirt, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wurde das Salz rein erhalten.

Es bildet kleine, farblose, stark glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen. Beim Erwärmen auf 100° wird es zersetzt; es färbt sich braun und löst sich nicht mehr klar in Wasser. Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde aus diesem Grunde durch Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum ausgeführt und zur Calciumbestimmung das so getrocknete Salz angewandt. Nach 30stündigem Trocknen im Vacuum verloren 0,2586 Grm. 0,0257 H_2O oder 9,93 pC. 3 Mol. Krystallwasser erfordern 10,00 pC. H_2O.

0,2302 Grm. Salz gaben 0,0647 SO_4Ca, entsprechend 8,26 pC. Calcium. Die Formel $C_{20}H_{14}S_2O_8Ca$ verlangt 8,23 pC. Ca. Die Zusammensetzung des krystallisirten α naphtolsulfosauren Calciums wird demnach durch die Formel :

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Ca + 3H_2O$$

ausgedrückt.

β Naphtolsulfosäure. Diese Säure wurde aus dem β Naphtol ganz in derselben Art dargestellt und gereinigt wie die α Naphtolsulfosäure. Sie bildet kleine, blätterige, farblose Krystalle, die sich schlüpfrig anfühlen, nicht zerfliefslich sind und sich in Alkohol und Wasser leicht lösen. Der Schmelzpunkt wurde bei 125° gefunden. In Salpetersäure löst sie sich und giebt in der Kälte eine tief rothe, etwas ins Bläuliche spielende Lösung; wird diese Lösung längere Zeit zum Sieden erhitzt, so verschwindet die rothe

Farbe allmälig, aber ohne dafs Abscheidung eines Nitroproductes beim Verdünnen mit Wasser erfolgt, noch ein solches mit Aether sich aus der Flüssigkeit ausziehen läfst. Wird die gefärbte Lösung mit kohlensauren Alkalien neutralisirt, so wird sie schmutzig braun; durch Ansäuren wird die rothe Färbung wieder hergestellt. Mit Eisenchlorid versetzt färbt sich eine wässerige Lösung der β Naphtolsulfosäure in der Kälte schwach grün; beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Chlorkalk erzeugt eine schwach gelbe Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak etwas intensiver wird.

β Naphtolsulfosaures Blei. Dieses Salz wurde sowohl durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Blei, als auch aus dem rohen Bleisalz dargestellt. Es bildet kleine, silberglänzende, farblose, sehr leichte Krystallblättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet. Es gaben bei der Verbrennung des so getrockneten Salzes 0,3054 Grm. 0,4081 CO_2, 0,0653 H_2O und 0,1412 SO_4Pb.

	berechnet		gefunden
C_{20}	240	36,75	36,48
H_{14}	14	2,14	2,37
S_2	64	9,80	—
O_8	128	19,61	—
Pb	207	31,70	31,97
$C_{20}H_{14}S_2O_8Pb$	653	100,00.	

Die Wasserbestimmung ergab bei Anwendung von:

1) 0,2277 Grm. 0,0321 H_2O
2) 0,5007 Grm. 0,0705 H_2O,

entsprechend 14,08 und 14,09 pC. Wasser. 6 Mol. Krystallwasser verlangen 14,19 pC.

Die Formel des krystallisirten β naphtolsulfosauren Bleies ist demnach:

$$\left(C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right)_2Pb + 6\,H_2O.$$

β Naphtolsulfosaures Calcium. Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde die freie Säure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren rein erhalten. Das auf diese Art dargestellte Calciumsalz bildet farblose, schön seideglänzende, sehr leichte Krystallblättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Bei 100° zersetzt es sich unter Bräunung. Der Krystallwassergehalt wurde deshalb durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ermittelt.

Bei der Analyse des trockenen Salzes gaben 0,2554 Grm. 0,0709 SO_4Ca, entsprechend 8,16 pC. Calcium; die Formel $\left(C_{10}H_6\overset{OH}{SO_3}\right)_2Ca$ verlangt 8,23 pC. Ca.

Nach 32 stündigem Trocknen im Vacuum hatten 0,2982 Grm. 0,0455 H_2O, entsprechend 15,26 pC. verloren. 5 Mol. Krystallwasser verlangen 15,62 pC., und ist demnach die Formel des krystallisirten β naphtolsulfosauren Calciums

$$\left(C_{10}H_6\overset{OH}{SO_3}\right)_2Ca + 5\,H_2O.$$

Die Verschiedenheit der beiden Naphtole bleibt demnach in allen beschriebenen Derivaten erhalten, und tritt in den einen mehr, in den anderen weniger deutlich hervor. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dafs hierdurch zwei parallel nebeneinander fortlaufende Reihen isomerer Abkömmlinge des Naphtalins begründet sind.

IV. Ueber Abkömmlinge des Naphtalins;

von *L. Darmstaedter* und *H. Wichelhaus.*

Die im Folgenden zu beschreibenden Abkömmlinge des Naphtalins sind theils directe Abkömmlinge des Naphtols und von dem letzteren ausgehend dargestellt; der gröfseren

Anzahl nach aber die Typen von Abkömmlingen des Naphtalins, die wir am Kürzesten unter dem Namen der *zweiwerthigen* zusammenfassen zu können glauben: solcher Abkömmlinge nämlich, die durch Veränderung zweier Wasserstoffatome im Naphtalin entstanden sind; so namentlich Bioxyl, Bicyanür und Bicarbonsäure. Zur Darstellung dieser letzteren haben wesentlich Monobromsulfosäuren des Naphtalins, nach verschiedenen Methoden dargestellt, sowie in einzelnen Fällen Bisulfosäure gedient.

I. Binitronaphtol und Bichlornaphtochinon aus α Naphtol.

Die Versuche, Naphtol direct zu nitriren, die wir unter den mannigfachsten Bedingungen angestellt haben, sind resultatlos geblieben. Wenigstens sind die Resultate sehr unerfreulicher Natur, da bei Anwendung starker Salpetersäure stets harzartige Producte erhalten werden, aus denen man sich vergeblich bemüht, Nitroderivate des Naphtols zu isoliren. Dagegen verläuft der Nitrirungsprocefs ausnehmend glatt und leicht unter Anwendung der von Schaeffer beschriebenen α Naphtolsulfosäure.

Wenn eine Lösung dieser Säure in Salpetersäure eingetragen wird, tritt bereits in der Kälte nach kurzer Zeit Rothfärbung der Flüssigkeit und in deren Folge Ausscheidung eines gelben krystallinischen Körpers ein; durch gelindes Erwärmen kann man den Procefs zweckmäfsig beschleunigen und das Product compacter erhalten.

Der durch Filtration getrennte Körper stellt nach dem Umkrystallisiren schwefelgelbe Krystalle dar, die namentlich bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wohl ausgebildet und glänzend erhalten werden.

Die Substanz schmilzt bei 138° und hat die Zusammen-

setzung des Binitronaphtols, welches schon früher von Martius *) aus Naphtylamin erhalten wurde.

Eine besondere Vergleichung hat gezeigt, dafs ein in allen Eigenschaften identischer Körper vorliegt.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung, die der Formel $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ entspricht:

0,3160 Grm. gaben 0,6001 Kohlensäure und 0,0780 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	51,28	51,74
H	2,56	2,75.

Die Analyse des Calciumsalzes bestätigte die von Martius gegebene Formel $(C_{10}H_5(NO_2)_2O)_2Ca + 6H_2O$:

0,2931 Grm. verloren bei 120° 0,0523 Wasser.

	berechnet	gefunden
H_2O	17,6	17,8.

0,2338 bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,0614 schwefelsaures Calcium.

	berechnet	gefunden
Ca	7,90	7,53.

Es dürfte schwer sein, für diese Reaction eine genau zutreffende Gleichung zu geben; offenbar wird der Schwefelsäurerest der Naphtolsulfosäure durch eine Nitrogruppe verdrängt und tritt aufserdem noch eine Substitution von Wasserstoff durch eine Nitrogruppe ein. Immerhin scheint es bemerkenswerth, dafs das Naphtol auch bei diesem Processe nur zwei Nitrogruppen eintreten läfst, während das Phenol bei derselben Reaction nur Pikrinsäure liefert. Beim Naphtol scheint die Darstellung anderer nitrirter Abkömmlinge ganz besondere Schwierigkeiten zu bieten.

Bei dem β Naphtol führt das analoge Verfahren auch nicht einmal zu *einem* nitrirten Producte. Zwar deutet die characteristische Rothfärbung, welche β Naphtolsulfosäure

*) Zeitschrift für Chemie, N. F., IV, 80.

auf Zusatz von Salpetersäure erleidet, das Vorgehen einer Veränderung an; doch gelingt es nicht, ein bestimmtes Product zu erhalten.

Diese Unfähigkeit des β Naphtols, die für die Phenole characteristischen Umwandlungen einzugehen, zeigt sich auch bei Behandlung desselben mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Aus α Naphtol erhält man bei dieser Behandlung unter ziemlich stürmischer Reaction gelbe Krystalle, die nach zweckmäfsiger Reinigung bald als der von Laurent und nach ihm von Graebe *) beschriebene Körper erkannt wurden, welcher dem Chloranil entspricht und von letzterem Chemiker den Namen Bichlornaphtochinon erhalten hat.

Wir fanden den Schmelzpunkt bei 190° (corr.), während Graebe 189° angiebt. Die übrigen Eigenschaften entsprechen vollkommen den genauen Angaben dieses Chemikers.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs die Darstellung aus Naphtol die rationellste und ergiebigste ist.

Die öligen Beimengungen, die bei dem Processe stets entstehen, werden am besten durch Kochen mit Thierkohle beseitigt.

II. Dinitronaphtalin.

Bei der Darstellung des Dinitronaphtalins nach der Troost'schen Methode **) entstehen, wie diefs nicht verwundern kann, stets isomere Producte, von denen ein bisher unbekanntes unsere Aufmerksamkeit durch seine Schönheit auf sich gezogen hat. Wenn man das Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Nitronaphtalin mit heifsem Alkohol auszieht, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der unter dem Mikroscop deutlich ver-

*) Diese Annalen CXLIX, 1.

**) Bull. soc. chim. 1861, S. 74.

schiedene Formen erkennen läfst. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform isolirt man daraus die erwähnte neue Modification des Dinitronaphtalins und erhält grofse rhombische Tafeln von glänzend gelber Farbe, die eine eigenthümliche Streifung, den Prismenflächen parallel gehend, zeigen. Man sieht diese Krystalle bei allmäligem Erkalten der Lösung deutlich wachsen, indem sich Schichte an Schichte lagert.

Die Krystalle zeigen die Form $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P$ mit den Prismenwinkeln 137 und 43°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, Benzol, sehr wenig löslich in heifsem Aether und Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in heifsem Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170°, sein Erstarrungspunkt bei 157 bis 156°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_6(NO_2)_2$.

0,3795 Grm. gaben 0,7666 Kohlensäure und 0,1039 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	55,04	55,09
H	2,75	3,03.

Dieses isomere Dinitronaphtalin hat ähnliche Eigenschaften, wie die bereits bekannte Modification; es verpufft beim Erhitzen unter Verkohlung der ganzen Masse und löst sich in alkoholischem Kali mit rother Farbe. Dieses Resultat ist nach dem Erscheinen einer vorläufigen Notiz von unserer Seite von d' Aguiar, der früher mit Lautemann die Umwandlung des Naphtalins in Dinitronaphtalin beschrieben hatte, bestätigt worden *).

III. Bromsulfosäuren des Naphtalins.

Die Darstellung der Bromsulfosäuren des Naphtalins hatte wesentlich den Zweck, uns reicheres Material zur Darstellung der Eingangs erwähnten zweiwerthigen Abkömmlinge des Naphtalins an die Hand zu geben. Da sich gezeigt hat, dafs

*) Berichte d. d. chem. Ges. II, 220.

die aus α und β Naphtalinsulfosäure durch Bromirung erhaltenen Producte sowohl unter sich, als von der aus Monobromnaphtalin durch Einwirkung von Schwefelsäure zu erhaltenden Säure verschieden sind, so erscheint es zweckmäfsig, hier zunächst eine Beschreibung der drei Monobromsulfosäuren, soweit dieselbe zu deren Characterisirung nothwendig ist, folgen zu lassen.

1) Monobromnaphtalinsulfosäure. — Durch Behandlung des Monobromnaphtalins mit 2 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure erhält man, namentlich wenn gelinde erwärmt wird, binnen wenigen Minuten eine klare Lösung, welche wesentlich aus der von Laurent *), nachher von Otto und Möries **) beschriebenen Bromnaphtalinsulfosäure besteht. Zur Reinigung derselben wendet man am Besten nach Laurent kohlensaures Kalium an, da das von den letztgenannten Chemikern empfohlene Bleisalz sehr schwer löslich ist und die Ausbeute sehr beeinträchtigt.

Die freie Säure krystallisirt in breiten glatten Nadeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether sich lösen. Sie schmilzt bei 138 bis 139°.

2) gebromte α Naphtalinsulfosäure. — Eine Lösung von α Naphtalinsulfosäure erwärmt sich bei Zusatz von Brom und scheidet ein Oel ab, das allmälig zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieser besteht zum gröfsten Theil aus Bibromnaphtalin in zwei isomeren Modificationen, welches der Einwirkung der bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffsäure auf die zuerst gebildete Bromsulfosäure seine Entstehung verdankt. Die letztere bleibt in Lösung und wird durch Filtration von den Bibromiden befreit. Vermittelst des Kaliumsalzes gereinigt stellt dieselbe einen stets dunkel gefärbten

*) Compt. rend. 1849, S. 390.

**) Diese Annalen CXLVII, 184.

Syrup dar, der nur sehr allmälig unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunkt 104° zeigt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether.

Als Beleg für ihre Zusammensetzung mögen die folgenden Analysen des Kaliumsalzes dienen:

1) 0,3207 Grm. gaben 0,0838 K_2SO_4.

2) 0,3856 Grm. gaben 0,0872 K_2SO_4.

	berechnet	gefunden I	gefunden II
K	12,02	11,72	11,65.

Dieses Salz ist in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet schwach gelb gefärbte, sternförmig gruppirte Spiefse, bläht sich beim Erhitzen stark auf und enthält, wie das monobromnaphtalinsulfosaure Kalium, kein Krystallwasser.

Das Blei- und Baryumsalz sind schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Niederschläge.

Die wie oben erwähnt bei der Reaction entstehenden Bibromide des Naphtalins sind mit den von Glaser beschriebenen nicht identisch. Man erhält zunächst in nur geringen Mengen, aber in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol sich bald ausscheidend ein in mikroscopischen Nadeln krystallisirendes Product, dessen Schmelzpunkt bei 126 bis 127° liegt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1622 Grm. gaben 0,2492 Kohlensäure und 0,0353 H_2O.

	berechnet für $C_{10}H_6Br_2$	gefunden
C	41,95	41,89
H	2,10	2,40.

Aus der Mutterlauge erhält man, ebenfalls sehr bald sich ausscheidend, eine Krystallisation von schönen, glänzenden, farblosen Nadeln, die einen constanten Schmelzpunkt von 76 bis 77° zeigen und unzersetzt destillirbar sind.

Die Siedetemperatur ist sehr hoch, vermittelst des Quecksilberthermometers nicht mehr mefsbar. Dieses Bibrom-

naphtalin ist nur in heifsem Alkohol löslich, daher nicht für identisch anzusehen mit dem von Glaser *) beschriebenen, welches aufserdem der Form nach ganz verschieden ist. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung :

0,2225 Grm. gaben 0,3393 Kohlensäure und 0,0456 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	41,95	41,59
H	2,10	2,27.

3) gebromte β Naphtalinsulfosäure. — β Naphtalinsulfosäure zeigt bei der Bromirung eine gröfsere Beständigkeit ihres Moleculs, in so fern kein Bibromnaphtalin bei diesem Processe gebildet wird, die Sulfogruppe mithin der Einwirkung des Bromwasserstoffs widersteht.

Man erhält daher weit bessere Ausbeute an gebromter Säure, die wiederum mittelst des Kaliumsalzes gereinigt wurde.

Dieses Salz bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Täfelchen, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{10}H_6BrSO_3K$ ausgedrückt wird, die also kein Krystallwasser enthalten.

0,3087 Grm. gaben 0,0830 K_2SO_4.

	berechnet	gefunden
K	12,02	12,05.

Das Baryum-, Calcium- und Bleisalz sind schwer lösliche Niederschläge; die freie Säure ist eine mikroscopisch krystallinische Masse, die bei 62° schmilzt, von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen wird und sich namentlich durch ihre Löslichkeit in Aether, welche sogar zum Entziehen aus wässeriger Lösung benutzt werden kann, von den beiden oben erwähnten Säuren unterscheidet.

*) Diese Annalen CXXXV, 43.

IV. Naphtobioxyl.

Zur Darstellung von Naphtobioxylen durch Schmelzen mit Kali haben sich die gebromten Sulfosäuren als wenig günstiges Material erwiesen. Zwar haben unsere Versuche dargethan, dafs diese Processe sich ausführen lassen; doch sind die Producte immer stark verunreinigt und ihrer Menge nach gering. Wir haben uns daher bald der Bisulfosäure zugewandt, welche günstigere Resultate liefert, und beschreiben zunächst das daraus erhaltene Naphtobioxyl.

Der Schmelzprocefs verläuft mit dieser Säure sehr glatt, und man erhält durch Fällen der Kaliumverbindung mit Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, dem die Analyse die Formel $C_{10}H_6(OH)_2$ zugewiesen hat.

0,2399 Grm. gaben 0,6607 Kohlensäure und 0,1091 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	75,00	75,11
H	5,00	5,04.

Dieses Naphtobioxyl ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Die sich ausscheidenden Nadeln fallen beim Trocknen zu einem silberglänzenden Pulver zusammen, können aber durch Sublimation in consistenterer Form erhalten werden. Sie ertragen das Licht nicht ohne Veränderung, sondern färben sich bei einigem Stehen an den Conturen violett.

Wir wollen hier gleich einer Eigenthümlichkeit erwähnen, die bei all den weiter zu beschreibenden Producten wiederkehrt. Die Lösungen des Naphtobioxyls sowohl, wie des Bicyannaphtalins und der Bicarbonsäure, fluoresciren sämmtlich in auffallender Weise in Farben, die jedem der Producte eigenthümlich sind.

Merz hat diese Fluorescenz schon bei dem Cyannaphtalin*)

*) Zeitschrift für Chemie 1868, S. 35.

bemerkt, und sie ist vor Allem auffallend bei dem in neuerer Zeit im Handel vorkommenden rothen Farbstoff aus Naphtylamin, wie Hofmann *) hervorgehoben hat.

Die Farben der Lösung des Naphtobioxyls sind Blaugrün zu Braun; sie verschwinden bei längerem Stehen.

Wir haben versucht, das Naphtobioxyl ebenso wie das Naphtol **) durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure in eine Oxysäure des Naphtalins überzuführen, und gleichzeitig einen analogen Versuch mit Pyrogallussäure angestellt.

Nach den rein negativen Resultaten dieser Versuche scheint jene interessante Reaction nur einer beschränkten Anwendung fähig zu sein.

Die Producte, welche durch Schmelzen der Bromsulfosäuren mit Kali erhalten werden, zeigen im Allgemeinen dieselben Charactere, namentlich auch die Fluorescenzerscheinungen, wurden aber bisher nicht in genügenden Mengen erhalten, um weiter untersucht zu werden. Das Verhalten der Bioxyle, die wir unter den Händen hatten, macht es nicht wahrscheinlich, dafs durch einen dieser Processe das dem Hydrochinon entsprechende Derivat des Naphtalins erhalten wird.

V. *Bicyannaphtalin.*

Bicyannaphtalin kann in verschiedenen Modificationen durch Destillation der oben beschriebenen Bromsulfosäuren und der Bisulfosäure des Naphtalins mit Cyankalium erhalten werden; intermediäre Producte scheinen bei diesen Processen nicht zu entstehen, dagegen verkohlt viel Substanz, ein Uebelstand, der durch mannigfache Abänderung des Verfahrens bisher nicht vermieden werden konnte. Wir haben zwar

*) Berichte d. d. chem. Ges. II, 378.

**) Siehe Eller's vorhergehende Abhandlung.

die Ausbeute durch Zusatz von Sand oder Magneteisensand bei der Destillation etwas erhöht, aber durchaus nicht zu einer befriedigenden machen können.

Wir haben zunächst unser Augenmerk darauf gerichtet, die Identität oder Verschiedenheit der aus den vier erwähnten Säuren zu erhaltenden Cyanüre festzustellen, und dann vor der Hand nur eines der aus den Monobromsulfosäuren entstehenden Cyanüre näher untersucht, um so mehr, als sich Merz die Ueberführung der Bisulfosäure in die entsprechende Bicarbonsäure des Naphtalins vorbehalten hat.

Die Lösungen der Cyanüre zeigen sämmtlich gelbgrüne Fluorescenz; wir sind jedoch geneigt, diese Erscheinung auf eine anhaftende, ihrer Menge nach sehr geringe Verunreinigung zurückzuführen; wenigstens läfst sich diese Eigenschaft wesentlich verringern durch weiteres Umkrystallisiren und Reinigen, selbst wenn die Analyse bereits vollkommen befriedigende Resultate giebt. Die Reinigung geschieht zweckmäfsig durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Man erhält so aus den Anfangs etwas schmierig erscheinenden Destillationsproducten gelblich gefärbte Nadeln, und zwar unter Anwendung der vier Säuren vier verschiedene Bicyannaphtaline, deren Charactere sich kurz in Folgendem zusammenfassen lassen.

Das Bicyannaphtalin aus gebromter α Naphtalinsulfosäure ist eine in kleinen gelblich gefärbten Nadeln krystallisirende Substanz, die leicht löslich ist in Alkohol und den Schmelzpunkt 236° hat, während das aus gebromter β Säure erhaltene Product schon bei 170° schmilzt, ebenfalls leicht löslich in Alkohol ist und kleine Nadeln bildet.

Bicyannaphtalin aus Bisulfosäure, das, wie erwähnt, nur zur Feststellung der Identität oder Verschiedenheit dargestellt wurde, unterscheidet sich wesentlich von den beiden obigen.

Die im äufsern Ansehen sehr ähnlichen gelben Nadeln schmelzen bei 262° und sind schwer löslich in Alkohol.

In etwas gröfserer Menge wurde nur das aus Monobromnaphtalinsulfosäure zu erhaltende Bicyannaphtalin gewonnen, weil diese Säure am Einfachsten darstellbar ist. Wir wollen nur erwähnen, dafs circa 2 Pfunde Kaliumsalz nothwendig gewesen sind, um etwa 3 Grm. reinen Bicyanürs zu erhalten. Dieser Körper tritt als viertes Isomeres den drei erwähnten an die Seite. Er bildet dünne, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, ist schwer löslich in Aether und Alkohol und zeigt den Schmelzpunkt 204°.

Die Analyse gab folgende Resultate, welche die Formel $C_{10}H_6(CN)_2$ bestätigen.

0,2360 Grm. gaben 0,7022 Kohlensäure und 0,0742 Wasser.

	berechnet	gefunden
C	80,90	81,10
H	3,31	3,47.

VI. Bicarbonaphtalinsäure.

Bicyannaphtalin (das aus Monobromnaphtalinsulfosäure erhaltene wurde zu diesen Versuchen verwendet) löst sich bei gelindem Erwärmen in starker Kalilauge auf, und giebt wenn die Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist, Ammoniak aus. Wenn diese Entwickelung beendet ist, fällt durch Zusatz von Salzsäure zu der verdünnten Lauge eine weifse, kaum krystallinische Masse, welche die gesuchte zweibasische Säure des Naphtalins darstellt. Dieselbe ist in Wasser, selbst in kochendem, so gut wie unlöslich, läfst sich aber unter Anwendung von Alkohol leicht reinigen. Hierbei beobachtet man wieder den bereits mehrfach erwähnten optischen Effect; namentlich, wenn die alkoholische Lösung in Wasser gegossen wird, zeigt sich eine sehr schöne blaue Fluorescenz, welche lebhaft an die der Chininlösungen erinnert. Hierbei scheidet

sich die Säure nicht wie man erwarten sollte aus, sondern bleibt auch noch in sehr dünnem Alkohol gelöst.

Die reine Substanz bildet kleine, nur unter dem Mikroscop erkennbare, kaum gefärbte Nadeln, und schmilzt nicht bei Temperaturen bis zu 240°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2649 Grm. gaben 0,6497 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_6\overset{COOH}{\underset{COOH}{}}$	gefunden
C	66,66	66,88
H	3,70	3,98.

Hierzu fügen wir noch Analysen eines Baryumsalzes, aus welchen die erwartete Bibasicität der Säure erhellt.

1) 0,2250 Grm. gaben 0,1352 $BaSO_4$.

2) 0,6090 Grm. gaben 0,3682 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_6\overset{COO}{\underset{COO}{}}Ba + 2H_2O$	gefunden 1)	2)
Ba	35,40	35,33	35,54.

Das Salz bildet kleine körnige Krystalle, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Der Krystallwassergehalt liefs sich nicht direct bestimmen, weil das Salz sich beim Erhitzen zersetzt; so erleidet auch die freie Säure beim Erhitzen eine Veränderung, man erhält geringe Mengen eines Sublimates, welches nicht in die ursprüngliche Substanz zurückzuverwandeln ist, also nicht als Anhydrid, wie wir Anfangs glaubten, aufgefafst werden kann. Die Eigenschaften desselben sowie der Schmelzpunkt nähern sich auffallend denen der Menaphtoxylsäure, so dafs vielleicht nur eine Abspaltung von Kohlensäure vorliegt.

Als characteristisch für die Bicarbonaphtalinsäure sind folgende Salzreactionen anzusehen. Beim Vermischen einer Lösung des Baryumsalzes mit Eisenchlorid scheidet sich ein hellgelbes, in heifsem Wasser kaum lösliches Eisensalz aus; das in gleicher Weise ausgeschiedene Kupfersalz besteht aus Aggregaten von grünen Nadeln; das Blei- und das Silbersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Indem wir diese Ergebnisse unserer Untersuchungen mittheilen, hoffen wir, dafs es gelingen wird, die Ausbeute bei der Destillation auf die eine oder andere Weise zu vermehren, damit dann auch die Darstellung des zweiwerthigen Alkohols $C_{10}H_6\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$ in Angriff genommen werden könnte. Mit Bezug darauf sei schliefslich noch bemerkt, dafs die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff keine Auflösung der Cyangruppen im Bicyannaphtalin zu bewirken scheint, dafs also der erste Schritt zur Erreichung des erwähnten Zieles wohl die Anwendung von Schwefelwasserstoff nach Hofmann's Angaben sein dürfte.

V. Zur Kenntnifs der Constitution der Naptalinderivate;

von *H. Wichelhaus.*

Das in den vorhergehenden Abhandlungen gegebene experimentelle Material gestattet die Ableitung einiger allgemeinen Anhaltspunkte bezüglich der Constitution der Naphtalinderivate, von denen namentlich einer hervorgehoben zu werden verdient.

Ich gehe dabei von der Annahme aus, dafs das Naphtalin aus den Resten zweier Benzolmolecule bestehe, welche durch zwei Kohlenstoffatome verbunden sind. Graebe hat diese Auffassung durch seine wichtige Arbeit über Naphtalin*) sehr wahrscheinlich gemacht, und Merz**) erklärt daraus die Existenz der Isomerieen unter denjenigen Abkömmlingen

*) Diese Annalen CXLIX, 1.

**) Zeitschrift für Chemie, N. F. IV, 399.

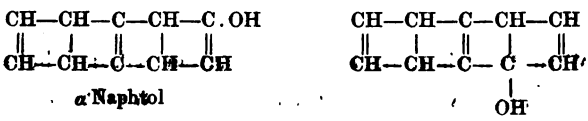
dieses Kohlenwasserstoffs, welche nur ein Wasserstoffatom in gleicher Weise ersetzt enthalten, indem er sagt, dafs die den Verdichtungsstellen des Kohlenstoffs näher liegenden Wasserstoffatome anderen Werth haben, als die weiter entfernten.

Die Isomerie der Naphtole fällt unter diesen letzteren Gesichtspunkt; es ist daher nicht uninteressant zu sehen, wie scharf sich diese beiden Körper in ihren Reactionen unterscheiden. Die Umwandlungen des α Naphtols vollziehen sich leicht und glatt, während der isomere Körper fast durchgängig Schwierigkeiten macht, ja einige characteristische Veränderungen überhaupt nicht eingeht. Dies gilt namentlich in Betreff der Ueberführung in Binitronaphtol, Bichlornaphtochinon und ein der Rosolsäure entsprechendes Product, vielleicht auch in Carbonaphtolsäure. Mit Rücksicht darauf, dafs diese Verwandlungen des Naphtols nur Wiederholungen der dem Phenol eigenthümlichen Reactionen sind, kann man hieraus ableiten, dafs sich α Naphtol wie Phenol verhält, β Naphtol dagegen nicht. Dies wird bestätigt durch die Erkennungs- und Unterscheidungszeichen mit Chlorkalk, Eisenchlorid, Salzsäure, welche das α Naphtol wiederum mit dem Phenol theilt, während das andere abweicht. Da nun bei den genannten Processen weitere Ersetzungen der Wasserstoffatome des Benzols resp. Naphtalins stattfinden, der relativen Stellung des bereits vorhandenen Hydroxyls in dem letzteren Kohlenwasserstoff also wohl ein Einfluss auf das Eintreten oder Ausbleiben der Reaction zugeschrieben werden darf, so erhält der Ausdruck, den man dieser Verschiedenheit des Verhaltens in der Sprache der erwähnten Theorie geben kann, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Denn man nimmt an, dafs von den acht CH-Gruppen im Naphtalinmolecul vier nach beiden Seiten hin mit eben solchen Gruppen in Verbindung stehen, während die vier

anderen nur einseitig mit einer CH-Gruppe, andererseits blofs mit Kohlenstoff verbunden sind. Da nun das Benzol aus sechs solcher Gruppen besteht, welche sämmtlich unter einander verbunden sind, so sind den Benzol-Wasserstoffen nur die in den erstgenannten vier Gruppen des Naphtalins befindlichen gleich, die vier anderen dagegen davon verschieden. Dasselbe gilt von den Atomen oder Gruppen, welche die Stelle von Wasserstoff im Naphtalin eingenommen haben, so z. B. von dem Hydroxyl. Wenn also von den beiden Hydroxylderivaten das eine sich dem Phenol analog verhält, das andere nicht, so mufs offenbar dem ersteren die Constitution zuerkannt werden, bei welcher das Hydroxyl eben so gelagert angenommen wird, wie im Phenol.

Die Isomerie der Naphtole findet demnach in folgenden Constitutionsformeln *) ihren Ausdruck:



α Naphtol

β Naphtol.

Auf Grund der Beziehungen, in denen das Naphtol zu anderen Abkömmlingen des Naphtalins steht, läfst sich nun eine Reihe von Verbindungen zusammenstellen, welche dieselbe Constitution besitzen. Da zunächst α Naphtol aus Naphtylamin, resp. Nitronaphtalin entsteht, so sind diese Körper demselben zuzureihen. Dieſs wird dadurch bestätigt, dafs Hofmann aus Naphtylamin die Menaphtoxylsäure erhielt und dafs diese sich identisch erwies mit der von Merz dargestellten Carbonsäure aus derjenigen Sulfosäure, welche zur Darstellung von α Naphtol zu benutzen ist. Als ist die

*) Betreffs der Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Benzol vgl. die Discussion über diesen Gegenstand in den Berichten d. d. chem. Ges. (Jahrg. II, S. 140, 197, 272, 362).

Reihe des α Naphtols gehörig sind also zu betrachten: Nitronaphtalin, Naphtylamin, α Cyannaphtalin, α Naphtalinsulfosäure, Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen; dem β Naphtol entsprechen β Sulfosäure und β Cyannaphtalin.

Es wird noch weiterer Daten bedürfen, damit, hiervon ausgehend, auch die Constitution der weiteren Abkömmlinge des Naphtalins festgestellt werden könne.

VI. Ueber krystallisirtes Algarothpulver und Antimonoxychlorür;

von *L. Schaeffer*.

Wird Phosphorchlorür mit absolutem Alkohol behandelt, so entstehen, wie Menschutkin*), Railton**) und Wichelhaus***) gezeigt haben, Producte, die, je nach den Verhältnissen, in welchen beide Körper auf einander wirken, neben Phosphor 2 Atome Chlor und einmal die Aethoxylgruppe, oder 1 Atom Chlor und zweimal die Aethoxylgruppe, oder endlich dreimal die Aethoxylgruppe enthalten.

Da das Antimon in seinen chemischen Eigenschaften dem Phosphor so nahe steht, so versuchte ich durch Einwirkung von Antimonchlorür auf absoluten Alkohol jenen Phosphorverbindungen analoge Antimonverbindungen darzustellen.

Alkohol wirkt weder in der Kälte noch in der Siedehitze auf Antimonchlorür ein; werden aber beide im zugeschmolzenen

*) Diese Annalen CXXXIX, 343.

**) Daselbst LXXXXII, 348.

***) Daselbst Suppl.-Bd. VI, 262.

Röhre auf 140 bis 150° erhitzt, so erfolgt Reaction. Wird 1 Mol. Antimonchlorür mit 3 Mol. Alkohol in dieser Weise behandelt, so entweicht beim Oeffnen des Rohres unter beträchtlichem Druck ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas — Chloräthyl —, dem etwas Salzsäure beigemischt ist. Der Röhreninhalt besteht aus einer Krystallkruste, die mit kleinen glänzenden Krystallen besetzt ist, und einer Flüssigkeit. Die letztere ist noch unzersetzte Lösung des Antimonchlorürs in Alkohol.

Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat kein Antimonchlorür mehr enthielt.

Die so erhaltenen Krystalle sind stark glänzend, farblos und sehr spröde; es konnte in ihnen nur Antimon und Chlor, aber keine organische Substanz nachgewiesen werden. Sie sind unlöslich in Alkohol und Wasser, werden aber beim Kochen mit letzterem zersetzt, indem Salzsäure in Lösung geht. Kohlensaure Alkalien entziehen ihnen alles Chlor und bilden Antimonoxyd. In Weinsäurelösung sind sie leicht und vollständig löslich.

Die quantitative Bestimmung ergab bei Anwendung von :

1) 0,2540 Grm. 0,1148 AgCl.
2) 0,2074 Grm. 0,0941 AgCl.
3) 0,3781 Grm. 0,3457 Sb_2S_3.

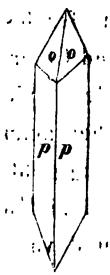
Daraus ergeben sich Zahlen, welche auf die Formel $Sb_4O_5Cl_2$ hinweisen.

	berechnet		gefunden		
			1)	2)	3)
Sb_4	480	76,07	—	—	75,85
Cl_2	71	11,26	11,18	11,21	—
O_5	80	12,67	—	—	—
	631	100,00.			

Diese Zahlen stimmen aber auch ganz genau mit denen überein, welche man für die ziemlich allgemein angenommene Zusammensetzung des Algarothpulvers gefunden hat, schliefsen

aber, die Formel SbOCl dieses Körpers, welche ihm Rammelsberg (Grundrifs d. anorg. Chemie. n. d. neueren Ans.) giebt, aus. Dafs das Product wirklich Algarothpulver ist, dafür spricht auch sein übriges Verhalten, das ganz dem des auf gewöhnlichem Wege dargestellten gleich ist.

Eine krystallographische Bestimmung, welche Hr. Prof. Rammelsberg die Güte hatte auszuführen, hat ergeben, dafs die Krystalle zum zwei- und eingliederigen System zu gehören scheinen. Es sind (nahe rechtwinkelige) rhombische Prismen p, auf deren scharfe Kanten ein Flächenpaar (Augitpaar) o mit schief laufender Kante aufgesetzt ist. Die Messungen ergaben :



p : p (vorn)	=	86°30′
p : p (seitlich)	=	93°30′
o : o	=	106°40′
o : p	=	159°30′.

Die Kleinheit der Krystalle und die Beschaffenheit der Flächen erlauben nicht ganz genaue Messungen.

Messungen an Krystallen von Algarothpulver, die durch Fällen einer Lösung von Antimonchlorür mit Wasser und längeres Stehen der Flüssigkeit über dem Niederschlage erhalten worden waren, hat Johnston *) ausgeführt. Die Krystalle bilden nach ihm schiefe Prismen, deren spitzer Endwinkel 84°40′ betrug.

Die Einwirkung des Alkohols auf Antimonchlorür ist demnach eine ganz andere als die auf das Phosphorchlorür, denn es entsteht nicht unter Salzsäureentwickelung ein äthylirtes Product, sondern unter Bildung von Chloräthyl ein basisches Chlorid. Indessen scheinen als Zwischenproducte doch äthylirte Körper zu entstehen, und ist das Algarothpulver nur das Endproduct der stattfindenden Reactionen.

*) Journ. für prakt. Chem. VI, 55.

Versucht man, sich über die Bildung dieses Körpers Rechenschaft zu geben, so erscheint folgende Erklärung des Processes als wahrscheinlich. Wirkt 1 Mol. Antimonchlorür auf 1 Mol. Alkohol, so entsteht der Körper $Sb\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl_2\end{matrix}$ und Salzsäure. Bei der hohen Temperatur zersetzt sich dieser Körper sofort in SbOCl und Chloräthyl. Diese Umsetzung läfst sich durch die beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$SbCl_3 + C_2H_6O = Sb\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl_2\end{matrix} + HCl;$$

$$Sb\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl_2\end{matrix} = SbOCl + C_2H_5Cl.$$

Wirkt auf das Antimonoxychlorür ein weiteres Molecul Alkohol ein, so bildet sich wahrscheinlich ein Körper von der Zusammensetzung $Sb\begin{matrix}O\\OC_2H_5\end{matrix}$, der sich mit 1 Mol. Antimonoxychlorür zu antimoniger Säure und Chloräthyl umsetzt, welche letztere sich dann mit 2 Mol. Antimonoxychlorür zu den Krystallen vereinigt.

Verläuft die Reaction in der angedeuteten Weise, so mufste es möglich sein, sie nach der Bildung des Antimonoxychlorürs zu unterbrechen und diesen Körper selbst darzustellen. Es war dann nur nöthig, auf das Antimonchlorür nicht mehr Alkohol wirken zu lassen, als zur Bildung des Oxychlorürs nöthig ist.

Zu diesem Zweck wurde ein Mol. Antimonchlorür mit einem Mol. Alkohol eingeschmolzen und mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Es hatte sich nach dieser Zeit eine geringe Menge kleiner Krystalle gebildet, während beim Oeffnen des Rohres Chloräthyl und Salzsäure entwich. Die Krystalle wurden herausgenommen, auf einem Filter von dem noch unzersetzten Antimonchlorür durch Waschen mit absolutem Alkohol befreit und getrocknet.

Die so erhaltenen Krystalle bilden kleine, weifse, undeutlich würfelförmige, wenig glänzende Krystalle; in Alkohol, Aether und Wasser sind sie unlöslich, von siedendem Wasser werden sie langsam zersetzt, indem Salzsäure in Lösung geht und nach dem Erkalten sich ein geringer Niederschlag ausscheidet, der nur noch wenig Chlor enthält. Beim Erhitzen in einem Porcellantiegel werden sie zersetzt, indem Antimonchlorür sublimirt und antimonige Säure im Rückstande bleibt.

Bei der Analyse gaben :

1) 0,1387 Grm. 0,1142 AgCl.
2) 0,1880 Grm. 0,1838 Sb_2S_3.

Daraus ergeben sich Zahlen, die der Formel SbOCl entsprechen.

	berechnet		gefunden	
			1)	2)
Sb	120	69,97	—	69,84
O	16	9,34	—	—
Cl	35,5	20,69	20,40	—
	171,5	100,00.		

Die erhaltenen Krystalle sind also das gesuchte Antimonoxychlorür SbOCl, und die oben angedeutete Entstehung des Algarothpulvers, sowie dessen Natur als Doppelverbindung von Antimonoxychlorür und antimoniger Säure, scheint hierdurch begründet.

Das Antimon unterscheidet sich von dem Phosphor hinsichtlich der Oxychloridbildung; man hat SbOCl anstatt $SbOCl_3$ nach Analogie des Phosphoroxychlorids, und diese Antimonverbindung tritt mit antimoniger Säure zu dem sogenannten Algarothpulver in dem Verhältnifs zusammen, welches die oben gegebene Formel $2SbOCl, Sb_2O_3$ andeutet.

VII. Zur Constitution des Epichlorhydrins;

von *L. Darmstaedter.*

Schon früher habe ich durch mehrere Versuche die Unwahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Hydroxyl im Epichlorhydrin dargelegt *); es ist mir in Folge dieser Untersuchung wahrscheinlich geworden, dafs dem Epichlorhydrin eine dem Aethylenoxyd analoge Constitution zukomme, dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH\\CH_2\end{matrix}\right\}O$ gegeben werde.

Ich habe neuerdings einen Versuch mit demselben Körper ausgeführt, der ebenfalls dafür spricht, dafs in dem Epichlorhydrin der Sauerstoff mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden und nicht in der Form von Hydroxyl vorhanden ist; es ist diefs die Reaction mit Phosphorchlorid PCl_5 und Brom, welche, wie Wichelhaus gezeigt hat **), die deutlichste Unterscheidung zwischen hydroxylhaltigen Körpern und solchen, die den Sauerstoff nur an Kohlenstoff gebunden enthalten, zuläfst.

Auf hydroxylhaltige Körper wirkt Phosphorchlorid und Brom in der Weise, dafs als Endproducte ein gechlortes Product, Phosphoroxychlorbromür, und Bromwasserstoff entstehen; auf Körper, die den Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthalten, wie das Aceton und die Oxyde, wirkt dagegen zunächst nur das Brom: es entstehen als Endproducte ein Bromid und Phosphoroxychlorid ***). Der Versuch ergab, dafs die Einwirkung auf Epichlorhydrin im letzteren Sinne verläuft.

*) Diese Annalen CXLVIII, 119.

**) Daselbst Suppl.-Bd. VI, 277.

***) Friedel und Ladenburg, Bull. soc. chim. VIII, 146.

Epichlorhydrin wurde mit einem Moleculargewicht Phosphorchlorid gemischt und unter Abkühlen ein Molecular-gewicht Brom in kleinen Portionen zugegeben. Das erhaltene Product liefs sich durch mehrmalige Rectification in eine bei 110° siedende Portion und eine zwischen 195 und 200° übergehende schwere Flüssigkeit trennen. Erstere erwies sich als Phosphoroxychlorid, letzterer wies die Analyse die Zusammensetzung $C_3H_5Br_2Cl$ zu. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Dichlorhydrin erinnerndem Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist 2,004 bei 15°. Sie ist sowohl dem Siedepunkte als den übrigen Eigenschaften zufolge identisch mit dem bereits von Berthelot und de Luca *) und von Reboul **) beschriebenen Dibromchlorhydrin (Chlorhydrodibromhydrin).

Folgende Zahlen wurden bei der Analyse erhalten :

1) 0,3089 Grm. gaben 0,1757 Kohlensäure und 0,0648 Wasser.

2) 0,3809 Grm. gaben 0,8526 Chlor- und Bromsilber. Davon verloren beim Erhitzen im Chlorstrome 0,5447 Grm. 0,0914. Der Verlust auf 0,8526 Grm. wäre also 0,1430.

	berechnet		gefunden
C_3	36	15,22	15,66
H_5	5	2,11	2,35
Br_2	160	67,65	67,47
Cl	35,5	15,02	16,11
	236,5	100,00	

Man sieht hieraus, dafs die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlaufen ist :

$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH\\CH_2\end{matrix}\right\}O + PCl_3, Br_2 = \begin{matrix}CH_2Cl\\CHBr\\CH_2Br\end{matrix} + PCl_3O.$$

Bei Vorhandensein von Hydroxyl hätte ein Atom Chlor an dessen Stelle gefunden werden müssen. Dieser Versuch

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1857, S. 476.

**) Diese Annalen Suppl.-Bd. I, 218.

läfst sich also auch als Argument gegen die neuerdings von Kolbe*) ausgesprochene Ansicht, dafs die Reaction des Phosphorsuperchlorids auf Epichlorhydrin in der Weise vor sich gehe, dafs zuerst durch Substitution Epidichlorhydrin entstehe und dieses erst durch Addition von HCl in Trichlorhydrin übergehe, benutzen. Denn Epidichlorhydrin müfste eben so gut bei Anwendung von PCl_3, Br_2, wie von PCl_5, Cl_2 entstehen; nur würde sich im letzteren Falle, wenn die Reaction nach der Kolbe'schen Auffassung verliefe, Bromwasserstoff statt Chlorwasserstoff addiren und so der Körper $C_3H_5Cl_2Br$ entstehen, was, wie ich oben gezeigt habe, nicht der Fall ist.

VIII. Darstellung des Zinkäthyls;

von *H. Wichelhaus.*

Die Ausbeute an Zinkäthyl, die man bei Einwirkung von Jodäthyl auf das Metall erhält, hängt, sofern diese Einwirkung unter gewöhnlichem Druck überhaupt stattfindet, offenbar wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls ab.

Ich habe zufällig Zink in einer Form im Handel gefunden, welche sich durch ihre rauhe, vielfach zerrissene Oberfläche auszeichnet und in Folge dessen ganz besonders zur Darstellung der Aethylverbindung taugt.

Es sind diefs Zinkfeile, die bei der Verarbeitung des Metalls abfallen und billig zu kaufen sind. Wenn man dieselben durch ein Sieb von mittlerer Stärke schüttelt, so

*) Ber. der kgl. sächs. Ges. der Wissensch., phys.-mathem. Klasse, Febr. 1869. [Diese Annalen CL, 339.]

erhält man ein grobes Pulver, welches ohne Zusatz von Zinknatrium — wodurch sonst wohl die Reaction eingeleitet wird — bei gelindem Erwärmen bald auf Jodäthyl einwirkt.

Man digerirt also letzteres mit so viel Zinkfeile als nöthig ist, um eine nichtflüssige Masse herzustellen, auf dem Wasserbade mit aufsteigendem Kühler, und legt zur Erhöhung des Drucks im Apparate etwas Quecksilber vor.

Nach einigen Stunden wird die Masse schwammig und verlangsamt sich das Zurücktropfen der Flüssigkeit: die Reaction ist dann bald beendet. Ich habe in der Regel 80 pC. der theoretischen Ausbeute an Zinkäthyl erhalten, zuweilen auch mehr. Diefs bestätigen andere Angaben, die mir von befreundeter Seite gemacht wurden, so dafs ich das Verfahren als das beste empfehlen kann.

An Stelle des Jodäthyls läfst sich auch Bromäthyl anwenden.

Ueber das Acetochlorhydrin des Octylglycols; von *P. de Clermont* *).

Schützenberger und Lippmann **) haben vor vier Jahren gezeigt, dafs das Aethylen sich direct mit dem essigsauren Chlor vereinigt, unter Bildung von acetochlorwasserstoffsaurem Glycoläther; es schien mir Interesse zu bieten, diese Reaction mit dem Octylen zu versuchen, einem Kohlenwasserstoff derselben Reihe, welcher mir schon zu der Darstellung verschiedener, in früheren Mittheilungen von

*) Compt. rend. LXVIII, 1328.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 325.

mir beschriebener Derivate gedient hat. Für die Anstellung dieses Versuches kam mir noch der Umstand zu Gute, dafs Schützenberger mir die Bereitung des essigsauren Chlors erleichterte und mir mit seinem Rath zur Seite stand. Man verfährt in folgender Weise.

In 50 Grm. angemessen kalt gehaltene wasserfreie Essigsäure läfst man wasserfreie unterchlorige Säure eintreten, welche durch die Einwirkung von trockenem Chlor auf Quecksilberoxyd dargestellt ist; man unterbricht die Entwickelung der unterchlorigen Säure, wenn die Flüssigkeit 10 Grm. von derselben absorbirt hat; sie ist alsdann zum vierten Theil gesättigt. Man darf über dieses Verhältnifs nicht hinausgehen, denn man hätte bei einer, mehr essigsaures Chlor enthaltenden Flüssigkeit Explosionen zu befürchten. Auf dieses Gemische von essigsaurem Chlor und wasserfreier Essigsäure läfst man eine entsprechende Menge reines Octylen einwirken, nämlich 14 Grm., welche man vorher mit wasserfreier Essigsäure und mit krystallisirbarer Essigsäure verdünnt, um die Einwirkung zu mäfsigen. Die letztere Flüssigkeit bringt man in einen langhalsigen Kolben, welchen man in eine aus gestofsenem Eis und Kochsalz bereitete Kältemischung eintaucht; man setzt die Lösung des essigsauren Chlors tropfenweise und unter stetem Umschütteln des Kolbens hinzu; die Verbindung des Octylens und des essigsauren Chlors geht alsdann unter Wärmeentwickelung vor sich. Es bildet sich Acetochlorhydrin, welches in der Essigsäure gelöst bleibt; zur Abscheidung desselben verdünnt man mit Wasser. Das Acetochlorhydrin scheidet sich in Form einer ätherischen Schichte ab, welche man wascht und mittelst Chlorcalcium entwässert. Durch Sättigen der essigsäurehaltigen Flüssigkeit mit Chlorcalcium läfst sich noch eine gewisse Menge Acetochlorhydrin erhalten.

Die auf diese Weise dargestellte Flüssigkeit ist Acetochlorhydrin, welchem noch an Chlor reichere und weniger flüchtige Producte beigemischt sind. Seine Bildung erfolgt gemäfs der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O + C_8H_{16} = \left.\begin{matrix}C_8H_{16}\\C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O \text{ *).}$$

Das Acetochlorhydrin des Octylens ist eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack; es ist löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, unlöslich in Wasser. Angezündet brennt es mit rufsender grüngesäumter Flamme; es siedet ohne Zersetzung bei 225°. Sein specifisches Gewicht ist bei 0° = 1,026, bei 18° = 1,011. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C_{10}H_{19}ClO_2$ entsprechend gefunden (58,35 pC. C, 9,47 pC. H, 17,32 pC. Cl; es berechnen sich 58,11 pC. C, 9,20 pC. H, 17,19 pC. Cl). Die Dampfdichte wurde (bei 284°) = 7,32 gefunden; nach der angegebenen Formel berechnet sie sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 7,12.

Bekanntlich wird das Acetochlorhydrin des Aethylens durch Kali oder Kalk sehr leicht verseift; das Acetochlorhydrin des Octylens verhält sich anders. Bei mehrtägigem Erhitzen desselben mit Aetzkali in einem Apparate, welcher das Verdampfende condensirt zurückfliefsen liefs, bildeten sich nur Spuren von essigsaurem Kalium und Chlorkalium. Durch 40stündiges Erhitzen mit Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 180° konnte es theilweise verseift werden, und durch fractionirte Destillation wurde eine gegen 145° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung sich der des Octylenoxyds näherte (gefunden wurden 72,67 pC. C und 12,47 pC. H; für die Formel $C_8H_{16}O$ berechnen sich 75,00

*) C = 12; O = 16; H = 1.

pC. C und 12,50 pC. H); man darf also annehmen, dafs sich bei dieser Reaction Octylenoxyd bildet gemäfs der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{16}\\C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O + 2\,KHO = C_8H_{16}O + KCl + C_2H_3O.KO + H_2O.$$

Diese Untersuchung ist in dem Laboratorium der Sorbonne ausgeführt worden.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

45) Traubensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure, Producte der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure;

von *W. Heintz.*

Bei Gelegenheit der Darstellung einer für andere Zwecke bestimmten Menge Glycerinsäure nach der von Debus *) angegebenen, von Beilstein **) verbesserten Methode habe ich versucht, die Natur der nicht gasförmigen Producte auszumitteln, welche hierbei neben Oxalsäure und Glycerinsäure entstehen, und ist es mir gelungen, die in der Ueberschrift genannten vier Säuren als Oxydationsproducte des Glycerins zu erkennen.

Im Folgenden sollen die Beobachtungen mitgetheilt werden, welche den Beweis für diese Behauptung liefern.

---

*) Diese Annalen CVI, 80.

**) Daselbst CXX, 298.

Zur Darstellung der Glycerinsäure nach der Methode von Beilstein wird bekanntlich über Salpetersäure vom specifischen Gewicht von 1,5 ein gleiches Gewicht Glycerin geschichtet, welches vorher mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist. Nachdem sich die Flüssigkeiten, sich selbst überlassen, gleichmäfsig gemischt haben, wird das Gemisch im Wasserbade zum Syrup eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit Bleioxyd nahezu gesättigt, um oxalsaures Bleioxyd unlöslich abzuscheiden und das glycerinsaure Blei durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser rein zu erhalten.

Bei der Sättigung mit Bleioxyd verfuhr ich in etwas anderer Weise. Es wurde nämlich die rohe Glycerinsäure allmälig mit Bleioxyd versetzt, und die Niederschläge, welche durch partielle Sättigung nach einander erhalten wurden, gesondert untersucht. Es fand sich, dafs schon das zuerst gefällte Bleisalz nicht ganz reines oxalsaures Bleioxyd war. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt lieferte es, als die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet wurde, einen Rückstand, der beim Erhitzen nicht ganz ohne Schwärzung sich verflüchtigte.

Die folgenden Bleifällungen zeigten eben so behandelt die Schwärzung in immer höherem Grade. Bald war der Geruch nach gebranntem Zucker deutlich zu bemerken. Endlich gab die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure mit Gypslösung versetzt nicht sofort einen Niederschlag, sondern erst nach längerer Zeit, und die kleinen Kryställchen, welche sich ausschieden, waren nicht Quadratoctaëder, sondern von prismatischer Form, und wenn auch nur unter dem Mikroscop erkennbar, so doch merklich gröfser, als die Krystalle des oxalsauren Kalks.

Diejenigen so abgeschiedenen Säureportionen, welche auf Zusatz von Gypslösung keine Krystalle von oxalsaurem

Kalk absetzten, habe ich zur Ermittelung der Natur der Säure benutzt. Sie ist leicht krystallisirbar, kann also durch Umkrystallisation leicht gereinigt werden.

Die Analyse dieser Säure führte zu folgenden Zahlen:

0,2077 Grm. verloren bei 100 bis 110° 0,0214 Wasser.

0,1809 Grm. der trockenen Säure lieferten 0,2122 Kohlenstoff und 0,0672 Wasser.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Säure die Zusammensetzung der Traubensäure hat:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	31,99	32,00	4 C
Wasserstoff	4,13	4,00	6 H
Sauerstoff	63,88	64,00	6 O
	100,00	100,00.	

Die krystallisirte Traubensäure enthält 10,71 pC. Wasser. Gefunden sind 10,30 pC.

Die folgende Analyse des Kalksalzes dieser Säure bestätigt, dafs wirklich Traubensäure vorlag.

0,2161 Grm. verloren bei 140 bis 145° 0,0483 Wasser.

0,3314 Grm. des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes lieferten 0,2864 Kohlensäure, 0,0956 Wasser und 0,0900 Kalk.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	23,56	23,30	4 C
Wasserstoff	3,20	2,91	6 H
Calcium	19,40	19,42	1 Ca
Sauerstoff	53,84	54,37	7 O
	100,00	100,00.	

Der bei 140 bis 145° getrocknete traubensaure Kalk hält noch ein Molecul Wasser zurück, welches erst gegen 200° C. vollkommen entweicht. Bei jener Temperatur verliert er aber 20,77 pC. Wasser. Der Versuch hat ergeben 20,05 pC.

Die Krystalle der Säure erscheinen als schiefe rhombische Prismen, welche bei den mir verliegenden Krystallen nicht so ausgebildet waren, um die Lage aller Flächen fest-

stellen zu können. Die drei Winkel aber, welche die eine der Prismenflächen mit den beiden Abstumpfungsflächen der Seitenkanten und diese unter sich bilden, habe ich messen können, ohne jedoch die Lage dieser Flächen zu den Endflächen genau bestimmen zu können. Die gemessenen Winkel sind 119°30′, 146°30′, 153°. Nach den Messungen von de la Provostaye kommen bei der Traubensäure Winkel von 119°24′, 146°30′, 152°54′ vor. Ersterer ist der von zwei Abstumpfungsflächen der Seitenkanten, letztere sind die von diesen und der einen Prismenfläche gebildeten Winkel.

Alle diese Thatsachen lassen keinen Zweifel, dafs wirklich Traubensäure vorlag. Dafs aber ein Körper, dessen Molecul vier Atome Kohlenstoff enthält, aus dem Glycerin, einer nur drei Atome dieses Elementes enthaltenden Substanz, durch Oxydation entstanden sein sollte, ist so auffallend, dafs ich naturgemäfs zu der Vermuthung kam, dem zu dem Versuch verwendeten Glycerin möchte ein Körper beigemengt sein, durch dessen Oxydation sich die gefundene Traubensäure gebildet habe.

Zunächst lag es nahe, eine Verunreinigung des Glycerins mit Zuckerarten zu vermuthen. Zwar hatte ich dasselbe vor dem Versuch auf Trauben- und Rohrzucker, welche hierbei wohl allein in Frage kommen, geprüft, und einen Gehalt desselben nicht feststellen können; indessen schien es mir geboten, die betreffenden Versuche mit gröfster Sorgfalt zu wiederholen.

Es zeigte sich aber, dafs eine kleine Probe des Glycerins noch so lange nach Zusatz von zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt seine Farblosigkeit nicht verlor, und dafs es, unmittelbar mit Natronlösung versetzt, oder auf Zusatz von etwas Salzsäure kurze Zeit gekocht und dann mit diesem Alkali übersättigt, in der Kochhitze keine gelbe oder braune Farbe annahm; Reactionen, welche

sofort eintraten, wenn man dem Glycerin nur eine äufserst kleine Menge Rohr- oder Traubenzucker beimengte.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Beimengung einer Zuckerart nicht die Ursache der Bildung der Traubensäure bei Oxydation des Glycerins sein konnte.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Glycerinsäure mit der der Traubensäure, so ergiebt sich, dafs diese beiden Säuren in demselben Verhältnifs zu einander stehen, wie das Benzol zu der Benzoësäure, welche nach den Versuchen von Carius *) durch gleichseitige Oxydation von Ameisensäure und Benzol entstehen kann, nach der Gleichung:

$$CH^2O^2, C^6H^6, O = C^7H^6O^2, H^2O.$$

In ähnlicher Weise könnte aus Ameisensäure und Glycerinsäure Traubensäure entstehen, wie folgende Gleichung ausdrückt:

$$CH^2O^2, C^3H^6O^4, O = C^4H^6O^6, H^2O.$$

Ob dieser Vorgang in vorliegendem Falle wirklich stattgefunden, würde erwiesen sein, wenn es Thatsache wäre, dafs bei Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure Ameisensäure entsteht, und dafs ein Gemisch von Ameisensäure und Glycerinsäure durch Salpetersäure oxydirt Traubensäure liefert. Ersteres wird von Huppert **) behauptet, der das Bleisalz der so gebildeten Ameisensäure dargestellt und analysirt hat. Ich habe mich überzeugt, dafs, wie ja auch gar nicht unwahrscheinlich, diese Angabe richtig ist.

Das Destillat eines Gemisches von Glycerin mit dem gleichen Gewicht Wasser und von Salpetersäure, dessen Einwirkung in der Kälte beendet war, wurde mit kohlensaurem Natron unvollkommen gesättigt und der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches nur eine Spur von

*) Diese Annalen CXLVIII, 50 *.

**) Chem. Centralblatt 1863, S. 835 *.

Oxydationsstufen des Stickstoffs enthielt und mit kohlensaurem Natron neutralisirt Quecksilberchlorid in reichlicher Menge reducirte, wurde mit Bleioxyd gesättigt und der Bleioxydgehalt des dadurch entstandenen leicht krystallisirenden Salzes, welches ganz die Eigenschaften des ameisensauren Blei's besafs, bestimmt.

0,3638 Grm. verloren bei 110° nicht an Gewicht, und hinterliefsen geglüht 0,2804 Bleioxyd und 0,0913 Blei, entsprechend 75,8 pC. Bleioxyd. Das ameisensaure Blei liefert 75,1 pC. Bleioxyd.

Um nun weiter zu untersuchen, ob Ameisensäure und Glycerinsäure, gleichzeitig durch Salpetersäure oxydirt, zur Bildung von Traubensäure Anlafs geben, habe ich die syrupartige Glycerinsäure, welche aus circa einem viertel Pfund glycerinsauren Blei's erhalten worden war, mit 60 Grm. Ameisensäure vom spec. Gew. 1,09 und 40 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 gemischt, und die Mischung, die sich allmälig etwas erwärmte und rothe Dämpfe ausstiefs, sich selbst überlassen. Darauf wurde die Lösung im Wasserbade zum Syrup eingedunstet. Der Rückstand, mit Wasser gemischt und mit Kalkmilch fast gesättigt, liefs ein feines weifses Pulver zu Boden fallen, welches nur aus oxalsaurem Kalk bestand, da es, gut ausgewaschen, beim Glühen sich nur etwas grau färbte, Geruch nach verbrennendem Zucker nicht ausstiefs und unter dem Mikroscop nichts von den prismatischen Krystallen des traubensauren Kalks erkennen liefs. Dasselbe gilt von den kleinen Krystallen, welche beim Auskochen der ganzen Menge des unlöslichen Kalksalzes mit sehr verdünnter Salzsäure aus der filtrirten Lösung beim Erkalten sich ausschieden, so wie von dem Niederschlag, den essigsaures Ammoniak in dem erkalteten Filtrat hervorbrachte.

Hiernach mufs die Annahme, die Traubensäure sei durch gleichzeitige Oxydation je eines Atoms Wasserstoff in einem

Molecul Glycerinsäure und einem Molecul Ameisensäure und Verbindung der beiden Reste entstanden, als unhaltbar aufgegeben werden. Denn bei der grofsen Menge angewendeter Glycerinsäure und der Empfindlichkeit der angewendeten Reactionen hätte wenigstens eine kleine Menge traubensaurer Kalkerde aufgefunden werden müssen.

Noch eine andere Bildungsweise der Traubensäure bei Einwirkung der Salpetersäure liefse sich denken. Weiter unten werde ich zeigen, dafs bei dieser Einwirkung auch Glycolsäure in kleiner Menge entsteht. Es wäre wohl denkbar, dafs zwei Molecüle derselben durch Salpetersäure je ein Atom Wasserstoff verlieren können, während die Reste zu Traubensäure zusammentreten.

Ein Versuch, zu welchem die aus dreifsig Grammen reinen glycolsauren Kupfers dargestellte Glycolsäure diente, und bei welchem dieselbe in wässeriger Lösung mit 8 Grm. Salpetersäurehydrat im Wasserbade zur Trockne verdampft wurde, lehrte jedoch, dafs zwar Oxydation unter Entwickelung rother Dämpfe eintrat, dafs aber, wie zu erwarten, als Hauptproduct Oxalsäure, aber keine Traubensäure auftrat. Ihre Abwesenheit wurde in derselben Weise dargethan, wie bei dem vorigen Versuch.

Bei dieser Gelegenheit habe ich jedoch eine Beobachtung gemacht, welche beweist, dafs der Bildung der Oxalsäure in vorliegendem Falle die der Glyoxylsäure vorausgeht. Denn die nicht ganz vollkommen mit Kalk gesättigte Flüssigkeit, aus der der oxalsaure Kalk sich innerhalb 24 Stunden vollkommen hätte absetzen können, schied beim Kochen noch eine bedeutende Menge deutlicher kleiner mikroscopischer Krystalle von oxalsaurem Kalk ab.

Es darf also der Schlufs gezogen werden, dafs bei Oxydation der Glycolsäure durch Salpetersäure, und, da die Glycolsäure unter Anderen ein Oxydationsproduct des Glycerins

ist, auch bei Oxydation des Glycerins durch dieses Reagens nicht nur Glycolsäure, sondern auch Glyoxylsäure als Zwischenproduct auftritt.

Auch der Gedanke, bei der Oxydation des Glycerins selbst möchten die Bestandtheile der Ameisensäure und des Glycerins unter Abscheidung von zwei Atomen Wasserstoff einen vier Atome Kohlenstoff enthaltenden Körper bilden, der durch weitere Oxydation in Traubensäure überginge, scheint mir wenig Wahrscheinliches zu haben. Vielmehr wäre es wohl möglich, dafs das käufliche Glycerin, selbst das reinste, keine chemisch reine Substanz ist, sondern ein Gemenge von analog constituirten Körpern, gleich wie der andere Bestandtheil der Fette, welcher mit dem Glycerin verbunden eben sie bildet, stets ein Gemisch ist von sehr sich ähnelnden fetten Säuren.

Vielleicht enthält das Glycerin aufser dem Körper $C^3H^8O^3$ einen zweiten $C^4H^{10}O^4$, der ein vierwerthiger Alkohol sein müfste, wie das Glycerin selbst ein dreiwerthiger, wie die beiden Structurformeln darthun:

Glycerin	Im Glycerin vermutheter Körper.
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH^2.OH$	$OH.OH$
	$CH^2.OH$

Ein solcher Körper, welcher als das dritte Glied der Reihe $C^nH^{2n+2}O^n$ (das erste ist das Glycol $C^2H^6O^2$) anzusehen wäre, würde sich durch Oxydation von vier Atomen Wasserstoff und Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff in Traubensäure verwandeln können.

Freilich ist ein Körper von der bezeichneten Zusammensetzung für jetzt durchaus hypothetisch. Bei dem Interesse indessen, den derselbe in theoretischer Beziehung in Anspruch nehmen würde, wenn er wirklich existirte, hätte ich doch

vor Veröffentlichung dieser Arbeit Versuche angestellt, um meine Vermuthung zur Thatsache zu erheben. Nur der Umstand, dafs diese Versuche sehr grofsen Schwierigkeiten begegnen und daher viel Zeit erfordern müssen, hat mich bestimmt, sie auf eine spätere Zeit zu verschieben. Abgesehen von den wenig hervorstechenden Eigenschaften des Glycerins ist nämlich der Umstand hinderlich, dafs durch die Elementaranalyse in dieser Richtung Nichts auszurichten ist; denn das Glycerin enthält 39,1 pC. Kohlenstoff und 8,7 pC. Wasserstoff, der hypothetische Körper würde 39,3 pC. Kohlenstoff und 8,2 pC. Wasserstoff enthalten.

Während die Traubensäure in dem nicht löslichen Bleisalz enthalten war, welches bei allmäliger Neutralisation der durch Verdunstung des mit Salpetersäure gemischten verdünnten Glycerins erhaltenen Masse zu Boden fiel, fand sich die Glycolsäure in der Mutterlauge von der Krystallisation des glycerinsauren Blei's, welche noch viel Glycerin enthielt. Diefs wurde durch Alkohol in folgender Weise geschieden.

Die braune syrupartige Flüssigkeit, aus der sich glycerinsaures Blei nicht mehr ausscheiden liefs, wurde mit wenig Wasser, darauf unter stetem Umrühren mit kleinen Mengen Alkohol, und zuletzt, sobald die dadurch entstehende Trübung nicht mehr verschwand, schnell mit einer gröfseren Menge Alkohol vermischt. Es entstand dadurch ein klebrig zusammenballender Niederschlag, der sich am Boden des Gefäfses ansammelte. Mit diesem Niederschlage wurde dieselbe Operation mehrmals wiederholt, bis das Glycerin entfernt sein mufste.

Wasser löst diese Masse nicht ganz klar auf, und beim Verdunsten der filtrirten Lösung scheidet sich noch etwas glycerinsaures Blei aus. Endlich resultirt eine leicht lösliche Masse, aus der durch Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden wird. Durch Verdampfen des Filtrats erhält man

eine syrupartige Säure, welche natürlich immer noch etwas Glycerinsäure enthält. Sättigt man sie mit Kalk und dampft man die Lösung ein, so krystallisirt ein Kalksalz, welches nicht reiner glycerinsaurer Kalk ist. Eine Probe desselben schmolz bei 140° nicht zusammen, wie es dieser thut, und verlor bei 150 bis 160° C. 24,2 pC. Wasser. Das getrocknete Salz hinterliefs geglüht 27,4 pC. Kalk. Hiernach kann es ein Gemisch von glycolsaurem und glycerinsaurem Kalk sein.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren gelang es, daraus fast reinen glycolsauren Kalk zu gewinnen, der theils an seinen Eigenschaften, theils durch die Analyse als solcher erkannt wurde.

I. 0,2178 Grm. verloren bei 160 bis 165° C. 0,0593 Wasser und hinterliefsen geglüht 0,0448 Kalk.

II. 0,1939 Grm. der bei 160 bis 165° C. getrockneten Substanz lieferten 0,1848 Kohlensäure und 0,0618 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	25,99	25,26	4 C
Wasserstoff	3,54	3,16	6 H
Calcium	20,19	21,05	1 Ca
Sauerstoff	50,28	50,53	6 O
	100,00.	100,00.	

Die im krystallisirten Salz gefundene Wassermenge beträgt 27,23 pC., während der glycolsaure Kalk 27,48 pC. enthält.

Augenscheinlich bestand das Salz aus glycolsaurem Kalk, dem noch etwas glycerinsaurer Kalk beigemengt war.

Schliefslich gelang es, durch Umwandlung des Gemisches der Kalksalze in Kupfersalze, eine kleine Menge reinen glycolsauren Kupfers dadurch abzuscheiden, dafs das Gemisch beider Salze verdunstet, die fast syrupdicke Lösung, aus der sich undeutliche Krystallchen abgesetzt hatten, mit etwas

verdünntem Alkohol versetzt, und der entstandene Niederschlag erst mit verdünntem, dann mit concentrirtem Alkohol ausgewaschen wurde. Dieses Salz war nun in Wasser, selbst kochendem, mit blauer Farbe schwer löslich und krystallisirte beim Erkalten der concentrirten kochenden Lösung und bei freiwilligem Verdunsten derselben ganz in der Weise, wie eine Probe reinen glycolsauren Kupferoxyds, das in analoger Weise zur Krystallisation gebracht wurde.

Schliefslich lieferte die Elementaranalyse den bestimmten Beweis, dafs dieses Salz glycolsaures Kupfer war.

0,1864 Grm. desselben, welches bei 135° C. an Gewicht nicht abnahm, lieferten 0,1542 Kohlensäure, 0,0522 Wasser und 0,0690 Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des Salzes war also:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	22,5	22,5	4 C
Wasserstoff	3,1	2,8	6 H
Kupfer	29,6	29,7	1 Cu
Sauerstoff	44,8	45,0	6 O
	100,0	100,0.	

Der Vorgang bei Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure läfst sich mit Hülfe der in dieser Arbeit niedergelegten Thatsachen ziemlich bis in's Einzelne verfolgen. Aus der zuerst in bekannter Weise entstehenden Glycerinsäure $= \begin{matrix} CO.OH \\ CH.OH \\ CH^2.OH \end{matrix}$ schwindet zuerst das mittlere Glied, welches, ein Atom Sauerstoff aufnehmend, in Ameisensäure übergeht, während die beiden äufseren Glieder zu Glycolsäure zusammentreten. Die Glycolsäure wird dann successive in Glyoxylsäure und in Oxalsäure weiter oxydirt. Die Bildung freilich der Traubensäure bleibt unerklärt. Durch dieselbe wird die Existenz eines vier Atome Kohlenstoff enthaltenden

Glycerins $C^4H^{10}O^4$ allerdings wahrscheinlich. Allein dem Experiment bleibt es vorbehalten, den Beweis der Richtigkeit dieser Annahme zu liefern. Dann erst wird auch die Bildung der Traubensäure bei Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure erklärt sein.

Halle, den 10. August 1869.

Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelstickstoffsäuren;

von *Ad. Claus* und *S. Koch*.

Die interessanten Verbindungen, welche sich beim Zusammentreffen von schwefliger und salpetriger Säure bei Gegenwart von Basen, namentlich von Kali, bilden, und die aus Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und einem Metall bestehen, sind im Jahre 1845 bekanntlich von Fremy *) entdeckt worden. — Ueber die theoretischen Beziehungen dieser merkwürdigen Verbindungen, die von Fremy *Schwefelstickstoffkörper* (corps sulfazotés) genannt worden sind, und über ihre Constitution ist man bislang noch vollkommen im Unklaren; denn seit Fremy's Untersuchungen scheint sich, unseres Wissens, kein anderer Chemiker wieder damit beschäftigt zu haben, und Fremy selbst hat sich darauf beschränkt, a. a. O. zwei Reihen von äquivalenten Zersetzungsformeln für dieselben aufzustellen, in denen sie einerseits als Verbindungen einer Säure des Schwefels mit salpetriger

*) Diese Annalen LVI, 315.

Säure und Wasser, andererseits als Verbindungen von Ammoniak mit Schwefelsäure und Sauerstoff (oder schwefliger Säure) ausgedrückt werden. Natürlich sollten diese Formeln, und das betont auch Fremy ausdrücklich, nur die Zersetzungsweise der Säuren, keineswegs ihre Molecularanordnung andeuten. Uns schien die Frage nach der *letzteren* gerade gegenwärtig wichtig und interessant genug, um besonders nach dieser Richtung hin die Untersuchungen Fremy's wieder aufzunehmen.

Zunächst führte uns eine Reihe vorläufiger allgemeiner Versuche über die Darstellungsmethoden, welche Fremy für die Schwefelstickstoffkörper angegeben hat, zu dem Schlufs, dafs namentlich die *Eine* dieser Methoden, nämlich die neutrales schwefligsaures und salpetrigsaures Kali in wässeriger Lösung zu mischen, wohl am Besten zum Ausgangspunkte der Untersuchung zu wählen sei; denn bei ihr erhält man, sobald in gewissen Grenzen operirt wird und gewisse Vorsichtsmafsregeln angewendet werden, am ersten glatte Reactionen und vor Allem nur *ein einziges* Schwefelstickstoffsalz; während es bei Anwendung der andern Methode (schweflige Säure in eine alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali zu leiten), wenigstens so weit unsere wiederholt gemachten Erfahrungen bis jetzt reichen, *niemals* gelingt, die Bildung eines Gemenges *mehrerer verschiedener* Schwefelstickstoffverbindungen zu vermeiden, deren Trennung theils schwierig und mit grofsem Verlust verbunden ist, theils geradezu unmöglich erscheint.

Werden neutrale Lösungen von salpetrigsaurem Kali und schwefligsaurem Kali zusammengegossen, so tritt je nach den Umständen bald nach längerer, bald nach kürzerer Zeit Trübung ein, dann erfolgt Ausscheidung gröfserer Mengen feiner nadelförmiger Krystalle, und zugleich nimmt die Anfangs neutrale Lösung alkalische Reaction an, die proportional der

vermehrten Krystallisation stärker wird. Bei Anwendung concentrirter Lösungen erfolgt diese Reaction schon nach 1 bis 2 Minuten, nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit zu einem ganz dicken Brei erstarrt, der sich kaum mehr bewegen läfst, und in Verbindung damit ist eine Temperaturerhöhung, die bis über 80° C. steigen kann, erzeugt worden. Beim Vermischen verdünnter Lösungen geht die Krystallbildung viel langsamer vor sich, so dafs oft noch wochenlang aus den von den zuerst entstandenen Krystallen abfiltrirten Mutterlaugen Ausscheidungen stattfinden, und eine Temperaturerhöhung ist kaum nachzuweisen; dagegen tritt die alkalische Reaction auch hier regelmäfsig ein. Allein diese Ausscheidungen bestehen nicht *immer* aus *nur einer einzigen* Schwefelstickstoffverbindung, sondern sie sind in vielen Fällen Gemenge mehrerer Salze, die man dann schon meistens mit blofsem Auge an ihrer verschiedenen Krystallform unterscheiden kann. Und ob sich solche Gemenge bilden und welcher Natur die in ihnen befindlichen Salze sind, oder ob nur *eine* bestimmte Verbindung erzeugt wird, das scheint lediglich von den Mengeverhältnissen abhängig zu sein, in denen schwefligsaures und salpetrigsaures Kali angewendet werden. — Das oben erwähnte, in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Salz haben wir bis jetzt bei Anwendung *aller beliebigen* Mengenverhältnisse der beiden Componenten, und ebenso bei allen verschiedenen Concentrationen der Lösungen stets erhalten; und zwar ist es regelmäfsig in den *zuerst* entstehenden Ausscheidungen enthalten. In gröfseren Mengen jedoch und als *einziges* Product tritt es nur dann auf, wenn ein bedeutendes *Uebergewicht* von schwefligsaurem Kali mit salpetrigsaurem zusammengebracht wird. — Wir haben dieses Salz und die aus ihm entstehenden Derivate zunächst studirt und dabei gefunden, dafs man bei seiner Darstellung die günstigste Ausbeute erzielt, wenn 8 Aequivalente (4 Mol.)

schwefligsaures Kali auf ein Aequivalent salpetrigsaures Kali in ziemlich concentrirter Lösung zur Reaction gebracht werden. In Betreff der Concentration verfahren wir so, dafs 100 Grm. Aetzkali in 200 bis 250 CC. Wasser gelöst und nach dem Neutralisiren dieser Flüssigkeit mit schwefliger Säure 25 Grm. salpetrigsaures Kali, in 100 CC. Wasser gelöst, zugesetzt werden. Die Abscheidung erfolgt unter diesen Umständen schon nach 2 bis 3 Minuten und nimmt schnell so zu, dafs man das Gefäfs umdrehen kann, ohne dafs Etwas herausfliefst. Man thut gut, die Krystalle möglichst schnell, noch ehe die Ausscheidung beendigt ist, von der alkalischen Mutterlauge zu trennen, weil, wenn dieses nicht geschieht, das ursprünglich gebildete Salz in Folge der stärkeren Erwärmung der Flüssigkeit leicht theilweise Zersetzung erleidet. — Wir bezeichnen die so erhaltene Schwefelstickstoffverbindung ihrer Zusammensetzung nach als :

Tetrasulfammonsaures Kali; sie entspricht der Formel $K_4HNS_4O_{12} + 3H_2O$:

Sechs Bestimmungen, die mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz vorgenommen wurden, gaben 29 bis 30 pC. K (die oben gegebene Formel verlangt 28,62 pC. K). Beim Erhitzen im Luftbad auf 100 bis 120° C. gaben die über Schwefelsäure (nicht im luftleeren Raum) getrockneten Krystalle 10 bis 11 pC. Wasser ab, ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden (3 Molecülen Krystallwasser entsprechen 9,9 pCi). — Die bei 120° C. getrocknete Substanz ergab bei den Analysen die folgenden Resultate :

	berechnet		gefunden					
			1	2	3	4	5	6
K_4	156	31,77	32,5	32,6	32,5	32,7	32,8	31,9
H	1	0,20						
N	14	2,85	3,0					
S_4	128	26,07	24,8	25,2				25,6
O_{12}								

Die gefundenen Zahlen differiren mit der Berechnung durchschnittlich um beinahe 1 pC. Allein es findet dieses

leicht seine Erklärung darin, dafs die aus der alkalischen Flüssigkeit ausgefallenen Krystalle nur durch Abfiltriren und öfters wiederholtes Pressen zwischen Fliefspapier gereinigt werden konnten, und *nicht* durch Auswaschen mit Wasser, weil bei der letzteren Manipulation schon in der Kälte, wie weiter unten gezeigt werden soll, eine Zersetzung des Salzes eintritt; den analysirten Krystallen hing also etwas freies oder kohlensaures Kali an, welches man vor der Analyse an der alkalischen Reaction erkennen konnte, und daher der zu hohe Kalium- und der zu geringe Schwefel-Gehalt.

Die Entstehung des tetrasulfammonsauren Kali's aus schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali läfst sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$4\,(K_2SO_3) + KNO_2 + 3\,(H_2O) = 5\,(KHO) + K_4HNS_4O_{12},$$

und die danach vor sich gehende Reaction erscheint im höchsten Grade überraschend, insofern aus 2 *neutralen* Salzen von der *gleichen* Base unter Bildung eines neuen Salzes *über die Hälfte der Base im freien Zustand* ausgeschieden wird. Auch Fremy ist dieser Vorgang bei der Einwirkung der beiden Kalisalze auf einander aufgefallen, und er hat vom Gesichtspunkte der chemischen Statik aus a. a. O. S. 341 seine Bemerkungen daran angeknüpft, wobei er jedoch den, unserm Erachten nach *wichtigsten* und *interessantesten* Theil der Reaction, nämlich *das Freiwerden der Basis*, vollkommen unberücksichtigt läfst.

Ohne zunächst unsere theoretischen Ansichten hier ausführlicher zu entwickeln, werden wir die später näher zu erläuternde Constitutionsformel: $4\left(S\begin{matrix}OK\\O_2\end{matrix}\right).NH$ für das Salz annehmen, da nach ihr die Umsetzungen desselben leichter übersichtlich werden.

Zur Bestätigung der oben gegebenen Entstehungsgleichung des tetrasulfammonsauren Kali's haben wir versucht, die

Menge des bei der Reaction freiwerdenden Aetzkali's durch Titration zu bestimmen; allein auf diesem Wege ist es nicht möglich, ein auch nur annähernd richtiges Resultat zu erhalten, weil beim Hinzutropfen der sauren Titerflüssigkeit eine Zersetzung des Salzes unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kali bewirkt wird, in Folge deren natürlich jede Bestimmung mehr als zweifelhaft wird. Dagegen haben wir eine andere Versuchsreihe ausgeführt, deren Resultate uns für die theoretische Auffassung von Wichtigkeit zu sein scheinen: Versuche nämlich, die sich auf die Oxydirbarkeit eines Gemisches von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali *vor* der Bildung des tetrasulfammonsauren Salzes, und *in verschiedenen Stadien während* seiner Bildung beziehen. Als Oxydationsmittel diente eine Lösung von übermangansaurem Kali: 30 CC. einer Lösung von schwefligsaurem Kali, von der 1 CC. 36 CC. Chamäleonlösung zur vollständigen Oxydation brauchte, wurden mit 5 CC. einer salpetrigsauren Kalilösung gemengt, die in einem CC. 125 CC. derselben Chamäleonlösung entsprach. Von diesem Gemisch erforderte also, so lange noch keine Umsetzung der beiden Salze stattgefunden hatte, 1 CC. 48,8 CC. der Titerflüssigkeit zur Oxydation. — Nach etwa 5 Minuten war in der gemengten Lösung des schwefligsauren und salpetrigsauren Salzes eine schwache Abscheidung erfolgt: 1 CC. derselben brauchte bei der Titration, die unter sehr vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgeführt wurde, nur 33 CC. der Chamäleonlösung. Nach 10 Minuten genügten zur Oxydation von 1 CC. 31 CC., nach 20 Minten 24,5, nach 30 Minuten 24,1, nach 45 Minuten 24, nach einer Stunde 23, endlich nach dem Stehen über Nacht (etwa nach 16 Stunden) 12 CC. und nach weiteren 24 Stunden 6 CC. der Chamäleonlösung, um eine bleibende Röthung zu bewirken. Damit war aber das Gemenge zu einem so dicken Brei erstarrt, dass man es mit der Pipette

nicht mehr direct abmessen konnte, sondern erst die Flüssigkeit von den Krystallen abfiltriren mufste. — Versuche mit dem trockenen tetrasulfammonsauren Kali in Betreff seiner Oxydirbarkeit durch Chamäleon gaben keine bemerkenswerthen Resultate: sie zeigten nur, dafs in der *Kälte* die Oxydation nicht erfolgt, sondern erst beim *Erwärmen* und erst nach Zusatz eines geringen Säureüberschusses eintritt, wobei zuletzt aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. — Das tetrasulfammonsaure Kali ist ein sehr wenig beständiger Körper, der sich selbst im trockenen Zustand nur kurze Zeit unverändert aufbewahren läfst. In der Regel ist schon am zweiten Tag nach der Darstellung, oft noch schneller, die Zersetzung erfolgt, die sich durch stark saure Reaction zu erkennen giebt. — Noch leichter tritt dieselbe bei Gegenwart von Wasser ein, und man braucht nur die auf einem Filter gesammelten Krystalle mit kaltem Wasser zu übergiefsen, um schon nach einigen Minuten in dem ablaufenden Wasser die saure Reaction nachweisen zu können. Mit einer verdünnten Aetzkalilösung übergossen, hält sich das Salz noch am Längsten, aber auch in diesem Fall bedarf es nur des Erwärmens, nicht einmal bis zum Kochen, um ebenfalls schnell die Zersetzung herbeizuführen. Dafs durch Zusatz von Säuren natürlich noch energischere Veränderungen bewirkt werden, bedarf wohl kaum der besondern Erwähnung; allein ein *vollständiger* Zerfall des Salzes, bei dem keine andere Schwefelstickstoffverbindung wieder entsteht, sondern nur Schwefelsäure resultirt, wird erst durch lange anhaltendes Kochen mit *verdünnten* Säuren oder durch Erwärmen mit *concentrirten* Säuren bewirkt; in *keinem Fall* aber entsteht dabei wieder eine *Sauerstoffverbindung* des Stickstoffs, etwa Stickoxyd u. s. w., sondern *aller* Stickstoff geht dabei in *Ammoniak* über. In ähnlicher Weise erfolgt beim raschen Erhitzen des wasserhaltigen Salzes eine vollkommene Zersetzung, bei welcher schwe-

felsaures Kali zurückbleibt; das getrocknete *wasserfreie* Salz dagegen giebt beim Erhitzen über 200° C. neben schwefelsaurem Ammoniak *Stickstoffgas* und *schweflige Säure* aus, während schwefelsaures Kali zurückbleibt. Bei der trockenen Destillation mit Natron-Kalk endlich entweicht *aller* Stickstoff als *Ammoniak*. — Weitere Reactionen des tetrasulfammonsauren Kali's, namentlich Umsetzungen mit anderen Metallsalzen, haben wir begreiflicherweise nicht studiren können, und wir würden Bedenken tragen, *allein* aus *diesen* Thatsachen und den oben angeführten *Analysen* unsere Ansicht über die Zusammensetzung dieses Salzes aufzustellen, wenn nicht die Zusammensetzung und die Constitution seiner sich direct ableitenden Derivate auf's Entschiedenste dafür sprächen. In den oben angeführten Fällen (beim freiwilligen Zerfallen der trockenen Substanz, bei längerer Berührung derselben mit Wasser, beim Kochen derselben mit verdünnter Kalilauge) erfolgt nämlich die Zersetzung immer in der Weise, dafs sich das Molecul des tetrasulfammonsauren Kali's in ein Molecul saures schwefelsaures Kali und ein nur 3 Schwefelatome enthaltendes Molecul einer neuen Schwefelstickstoffverbindung unter Aufnahme eines Moleculs Wasser spaltet. Wir bezeichnen das letztere neue Salz seiner Zusammensetzung nach mit dem Namen :

Trisulfammonsaures Kali, $3\left(S_{O_2}^{OK}\right).NH_2$, und seine Bildung aus dem tetrasulfammonsauren Salz durch die Einwirkung von Wasser ist ausgedrückt in der Gleichung :

$$4\left(S_{O_2}^{OK}\right).NH + H_2O = 3\left(S_{O_2}^{OK}\right).NH_2 + KHSO_4,$$

während natürlich bei der Bildung durch kochende Kalilauge nicht *saures*, sondern *neutrales schwefelsaures Kali* entsteht. Das trisulfammonsaure Kali wird bei diesen Reactionen in Form von in kaltem Wasser unlöslichen Krystallnadeln erhalten, die denen des ersten Salzes vollkommen ähnlich sind, die

aber mit kaltem Wasser, ohne sich zu verändern, namentlich ohne saures schwefelsaures Kali abzugeben, behandelt werden können, und die sich in verdünnter Kalilauge beim Kochen unverändert lösen und aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert, oft in 2 bis 3 Linien langen Nadeln, wieder ausfallen. Auch in reinem Wasser kann man die Krystalle durch Erwärmen lösen, aber das gelingt nur, wenn man sehr vorsichtig bis kaum zu 40° C. die Temperatur steigen läfst; sowie die Flüssigkeit heifser wird, nimmt sie saure Reaction an und es ist dann unter Zersetzung des trisulfammonsauren Kali's ein neues Schwefelstickstoffsalz gebildet. — Die auf die eine oder andere Art erhaltenen Krystalle des trisulfammonsauren Kali's enthalten 2 Molecule Krystallwasser, welche beim Erhitzen auf 100 bis 110° C. vollständig, aber auch zum Theil schon über Schwefelsäure im luftleeren Raum entweichen.

Die Berechnung erfordert 8,8 pC., gefunden wurden in etwa 15 Bestimmungen 8,48 bis 9,2 pC. Wasser *). — Die vollkommen getrocknete Substanz ergab die folgenden analytischen Resultate:

	berechnet		gefunden					
			1	2	3	4	5	6
K_2	117	31,36	31,23	31,31	31,30	31,40	31,12	31,27
H_2	2	0,53						
N	14	3,75	3,70	3,46				
S_9	96	25,73	26,08	26,0		26,01		
O_9	144	38,63						

*) Für das Trocknen des krystallisirten Salzes ist, um genaue Resultate zu erzielen, Vorsicht beim Erhitzen nöthig. — Geschieht die Entfernung des Krystallwassers bei einer 110° C. nicht übersteigenden Temperatur, und ziemlich rasch, so werden leicht genau stimmende Resultate erhalten. Steigt aber die Temperatur höher und bleibt das Salz längere Zeit im Luftbad, so nimmt es Sauerstoff auf, sein Gewicht nimmt dabei schnell zu (im Verlauf einer halben Stunde um 5 bis 6 pC. C), es tritt dann saure Reaction ein, und bei der Analyse wird natürlich Kalium-, Stickstoff- und Schwefel-Gehalt zu niedrig gefunden. — Durch Behandeln mit kaltem Wasser läfst sich aus dem so veränderten Salz saures schwefelsaures Kali ausziehen.

Es bedarf nach dem im Obigen über die Zersetzung des tetrasulfammonsauren Kali's Mitgetheilten wohl kaum einer besondern Erklärung, daſs durch Vermischen von salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali unter *bestimmten* Umständen, namentlich wenn in Folge sehr *starker Concentration* bedeutende *Temperaturerhöhung* eintritt, oder wenn andererseits sehr *verdünnte Lösungen angewendet werden*, *hauptsächlich trisulfammonsaures Kali* neben tetrasulfammonsaurem Salz erhalten wird. — In diesem Falle läſst sich stets in der Mutterlauge Schwefelsäure nachweisen, und das Gleiche tritt regelmäſsig ein, wenn man, ohne die Anfangs ausgefallenen Krystalle abzufiltriren, das Gemisch längere Zeit stehen läſst. Um ein reines Product zu erhalten, bleibt dann Nichts anderes übrig, als das ganze Gemenge in trisulfammonsaures Kali überzuführen, und auf diese Weise haben wir auch die zu unseren Untersuchungen nöthigen Mengen des letzteren Salzes dargestellt. Die beste Methode zu seiner Gewinnung in gröſseren Mengen ist die, nach den oben gegebenen Verhältnissen schwefligsaures und salpetrigsaures Kali zu mischen, und nach etwa einer Stunde, wenn die Ausscheidung schon ziemlich bedeutend und auch die alkalische Reaction schon stark geworden ist, das Gemisch im Wasserbade zu erwärmen. In der Regel löst sich die ganze Ausscheidung dabei wieder auf; ist dieses nicht der Fall, so setzt man noch etwas Wasser hinzu, bis eine klare Lösung entsteht, und aus dieser fällt dann beim Erkalten das Salz in schönen Krystallnadeln aus. — Es scheint uns kaum zweifelhaft zu sein, daſs dieses trisulfammonsaure Kali das nämliche Salz ist, welches Fremy unter dem Namen *sulfammonsaures Kali* beschrieben hat. Seine a. a. O. Seite 341 angeführten, mit dem krystallwasserhaltigen Salze angestellten Analysen stimmen auf die von uns abgeleitete Formel + 2 Molecule

Wasser sehr genau *); wahrscheinlich hat Fremy die beim Vermischen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali ausgeschiedenen Krystalle durch Auswaschen mit Wasser gereinigt, oder aus heifser Kalilauge umkrystallisirt, und so ist ihm natürlich das zuerst entstandene Salz, das tetrasulfammonsaure Kali, entgangen. Dafür spricht auch die weitere Angabe Fremy's, das nämliche (sulfammonsaure) Salz beim Einleiten von schwefliger Säure in verdünnte Lösungen von salpetrigsaurem Kali in gröfseren Mengen erhalten zu haben; denn dabei erhält man *immer nur trisulfammonsaures Kali*, das übrigens, wie wir in einem anderen Theil unserer Abhandlung zeigen werden, unter *allen Umständen* beim Einleiten von schwefliger Säure in alkalische Lösungen von salpetrigsaurem Kali, auch wenn sie noch so concentrirt sind, einen Theil des ausgeschiedenen Productes ausmacht. — Nur die eine Reaction des Fremy'schen sulfammonsauren Kali's, *beim Erhitzen rothe Dämpfe auszugeben*, scheint mit unsern Beobachtungen über das trisulfammonsaure Kali im Widerspruch zu stehen. Allein wir zweifeln nicht, dafs diese Angabe Fremy's von einer Verunreinigung des Salzes, das ihm zu der Reaction diente, herrührt; denn in der That bilden sich beim Einleiten von schwefliger Säure in salpetrigsaure Kalilösungen Schwefelstickstoffverbindungen, die beim Erhitzen Stickoxydgas entwickeln, und von diesen wird wohl seinem, durch die letztere Reaction dargestellten, sulfammonsaurem Kali Etwas beigemengt gewesen sein. Das *reine trisulfammonsaure Kali* liefert bei seiner Zersetzung in

*) Es berechnen sich danach : 34,4 pC. KO, 23,4 pC. S und 3,42 pC. N. Fremy fand 34,4, 34,5, 34,0, 34,3, 34,5 pC. KO, 23,6, 23,4, 23,8 pC. S, und 3,08; 3,3 pC. N. — Dafs Fremy nur 5 pC. Krystallwasser angiebt, hängt unbedingt damit zusammen, dafs das Salz bei längerem Erhitzen im Luftbad Sauerstoff auf- und also wieder an Gewicht zunimmt.

höherer Temperatur *keine Spur einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs*, eben so wenig wie das tetrasulfammonsaure Salz, und gerade *das* scheint für diese Verbindungen characteristisch und von besonderer Bedeutung zu sein und namentlich für die später zu gebende Auffassung derselben zu sprechen. Die Zersetzungsproducte beim Erhitzen sind: *schwefelsaures Kali, Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniak* und *schweflige Säure*. Concentrirte Schwefelsäure und ebenso Salpetersäure wirken in der Kälte nur sehr langsam auf das Salz ein; beim Erwärmen lösen sie es ohne Gasentwickelung auf und führen es in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak über. — Um das Verhalten des trisulfammonsauren Kali's gegen andere Metallsalze zu untersuchen, wendeten wir eine Lösung desselben in etwa 30 bis 40° warmen Wasser an. Eine solche Lösung ist freilich verhältnifsmäfsig sehr verdünnt; sie giebt auch nur mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen weifsen dicken Niederschlag, der jedoch nicht von constanter Zusammensetzung zu sein scheint. Mit keinem andern Metallsalz läfst sich durch doppelten Umtausch ein unlösliches Salz erhalten. — Die von Fremy mit Chlorbaryum erhaltene krystallinische Barytkaliverbindung konnten wir mit dem *reinen* Salz nicht erhalten; selbst durch Zusatz von Aetzbarytlösung wird kein Niederschlag erzeugt. — Mit salpetersaurem Silberoxyd tritt auch beim Kochen keine bemerkbare Reaction ein. — Salpetersaures Quecksilberoxydul wird jedoch nach einiger Zeit schon in der Kälte zersetzt, unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers. — Die wichtigste und interessanteste Umsetzung des trisulfammonsauren Kali's ist jedenfalls die, welche es beim Kochen mit reinem, oder noch besser mit etwas angesäuertem Wasser erleitet; es spaltet sich dann das Molecul desselben, vollkommen analog der Reaction seiner Entstehung aus tetrasulfammonsaurem Kali, unter Aufnahme eines Moleculs Wasser in ein Molecul saures

schwefelsaures Kali und ein Molecul eines neuen Schwefelstickstoffsalzes, das nur zwei Schwefelatome im Molecul enthält. Der Vorgang entspricht der Gleichung:

$$3\left(S_{O_2}^{OK}\right).NH_2 + H_2O = 2\left(S_{O_2}^{OK}\right).NH_2 + KHSO_4.$$

Wir nennen dieses Salz seiner Zusammensetzung entsprechend:

Disulfammonsaures Kali. Es scheidet sich aus der heifsen wässerigen Flüssigkeit beim Erkalten in ganz characteristischen Formen aus, an denen man es vor allen anderen Schwefelstickstoffsalzen leicht erkennen kann. — Betrachtet man einen Tropfen der heifsen Lösung während des Erkaltens unter dem Mikroscop, so erscheinen die zuerst anschiefsenden Krystalle als ganz regelmäfsig gebildete sechsseitige Täfelchen von vier gleichgrofsen *stumpfen* und zwei ebenfalls gleichen, sich gegenüberliegenden *spitzen* Winkeln. Diese Kryställchen wachsen, namentlich wenn die Lösung langsam in einem flachen Schälchen erkaltet, zu vollkommen regelmäfsig ausgebildeten, sechsseitigen, pyramidal zugespitzten Säulen heran, die in der Form auf's Evidenteste Augitkrystallen gleichen. — Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser; sie lassen sich, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, bis auf 150° C. im Luftbad erhitzen. Die oben für sie abgeleitete Zusammensetzung findet in den folgenden Analysen ihre Bestätigung:

	berechnet		gefunden					
			1	2	3	4	5	6
K_2	78	30,59	30,41	30,62	30,58	30,40	30,42	30,51
H_2	3	1,17						
N	14	5,49	5,06*)	5,2*)	5,6**)	5,8**)		
S_2	64	25,1	24,98	—	24,8	24,82	24,9	25,2
O_6	96							

*) Als Ammoniak bestimmt.

**) Als freies Stickgas gemessen.

Das nämliche Salz ist mit den gleichen analytischen Resultaten von Fremy als *sulfamidinsaures Kali* beschrieben worden und wir fanden auch fast alle von Fremy darüber gemachten Angaben bestätigt. Doch ziehen wir es vor, das Salz mit dem Namen *disulfammonsaures Kali* zu bezeichnen, um seine Constitution und seinen Zusammenhang mit den beiden zuerst beschriebenen Salzen dadurch anzudeuten. Das disulfammonsaure Kali ist, wie schon Fremy angegeben hat, eine der beständigsten Schwefelstickstoffverbindungen, denn man kann es wiederholt aus Wasser unverändert umkrystallisiren; allein beim anhaltenden Kochen erfolgt doch allmälig Zersetzung. Die Flüssigkeit wird sauer und enthält dann schwefelsaures Kali und Ammoniak, während etwas schweflige Säure entweicht. — Noch leichter tritt diese Zersetzung ein, wenn der kochenden Lösung etwas freie Säure, namentlich Salzsäure, zugesetzt wird; aber auch die Gegenwart von saurem schwefelsaurem Kali in der kochenden Lösung ist genügend, um eine Beschleunigung der Zersetzung zu bewirken, weshalb man bei der Darstellung des Salzes aus dem trisulfammonsauren Kali ein zu langes Erhitzen vermeiden mufs. — Durch concentrirte Säuren wird das trockene disulfammonsaure Kali in der Kälte fast gar nicht, oder doch nur sehr langsam angegriffen; beim Erwärmen löst es sich ohne jede weitere Erscheinung darin auf und ist dann in schwefelsaures Kali und Ammoniak verwandelt. Beim Erhitzen über 200° C. zerlegt es sich gerade auf in schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak, wobei, wie gleichfalls Fremy schon angegeben hat, in der Regel eine röthlichgelbe Substanz, wahrscheinlich als Product der Einwirkung von schwefliger Säure auf Ammoniak, entsteht. Wird das Erhitzen in einem längeren Röhrchen vorgenommen, so setzt sich dieser gelbe Körper neben schwefelsaurem Ammoniak namentlich in dem oberen, kälteren Theil

desselben an. — In kaltem Wasser ist das disulfammonsaure Kali im Ganzen schwer löslich, allein beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bleibt doch immer ziemlich viel in den Mutterlaugen gelöst. Gieſst man zu einer heifs gesättigten wässerigen Lösung einige Tropfen einer concentrirten Kalilauge, so erfolgt fast momentan eine Krystallisation des Salzes in prachtvoll irisirenden Kryställchen. — Durch Umsetzung mit anderen Metallsalzen lassen sich nur wenige unlösliche Verbindungen, die dem disulfammonsauren Kali entsprechen, erhalten. Aus concentrirten heifs gesättigten Lösungen fällt Bleizuckerlösung einen weifsen Niederschlag, Bleiessig auch aus ganz verdünnten Lösungen; beide Fällungen werden auf Zusatz von Salpetersäure vollkommen klar gelöst, aber nach kurzer Zeit tritt eine Trübung wieder ein, und es scheidet sich nun Bleivitriol aus. — Mit Chlorbaryum setzt sich das reine Kalisalz, wie wir uns zum Oefteren überzeugt haben, *nicht* um. Gieſst man zu einer kochend gesättigten Lösung Chlorbaryumlösung, so entsteht kein Niederschlag und beim Erkalten krystallisirt unverändertes disulfammonsaures Kali, freilich in etwas modificirter Form, in Form von Würfeln, zuerst heraus. Wir glaubten Anfangs, dafs diese Krystalle Baryum enthielten, allein das fand sich nicht bestätigt, und man braucht die Krystalle nur einmal aus reinem Wasser umzukrystallisiren, um wiederum die alten characteristischen Krystallformen zu erhalten. — Dafs Fremy angegeben hat, mit Barytsalzen Niederschläge erhalten zu haben, mufs durch eine Verunreinigung seines Salzes bedingt gewesen sein.

Freiburg, im Mai 1869.

Ueber die Constitution der Sulfammonsäuren und der übrigen sogenannten Schwefelstickstoffkörper;

von *Ad. Claus.*

Die drei in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Salze, deren Säuren man mit dem Namen *Sulfammonsäuren* zusammenfassen kann, bilden eine ganz besondere Gruppe von chemischen Verbindungen, deren nähere Betrachtung in ihren theoretischen Beziehungen gewifs ein grofses Interesse bietet. — Was zunächst ihr gegenseitiges Verhältnifs zu einander anbetrifft, so kann es nach unseren Analysen wohl kaum zweifelhaft sein, dafs sich das tetrasulfammonsaure Salz unter Aufnahme von Wasser in saures schwefelsaures und trisulfammonsaures, und das letztere in ganz analoger Weise in saures schwefelsaures und disulfammonsaures Salz spaltet. Eine Reihe von Versuchen, auf quantitativem Wege nachzuweisen, dafs sich bei diesen Reactionen im ersteren Fall gerade $^1/_4$ des Schwefelgehaltes, im zweiten Fall gerade $^1/_3$ des Schwefelgehaltes als Schwefelsäure abspalte, dafs also ganz glatte Spaltungen so, wie es die oben gegebenen Gleichungen ausdrücken, erfolgen, scheiterte leider an dem Umstand, dafs es wohl kaum möglich ist, gerade das Ende der Umsetzungen genau abzupassen, und dafs auch bei den betreffenden *Reactionen selbst* immer ein Theil der *neugebildeten Salze* einer weiteren Zerlegung unter Schwefelsäurebildung anheimfällt. In der That ist dieses nicht schwer verständlich, wenn man sich erinnert, dafs das bei der Zersetzung der ursprünglichen Verbindungen entstehende saure schwefelsaure Kali ja gerade *unter den Bedingungen dieser Reactionen* eine *weitere* Spaltung der *neuen* Producte bewirkt. In allen Fällen fanden

wir daher die Menge der abgeschiedenen Schwefelsäure um wenigstens 4 bis 6 pC. zu hoch, und da die einzelnen Versuche je nach der Dauer der Einwirkung zu beträchtlich differirenden Resultaten führten und begreiflicherweise auch führen mufsten, so haben wir eine speciellere Beschreibung derselben unterlassen. — Allein wenn auch solche secundäre Zersetzungen immerhin *niemals* zu vermeiden sind, so glaube ich, dafs es nichts destoweniger doch vollkommen berechtigt ist, die oben gegebenen Gleichungen als den Ausdruck der *eigentlichen primären Umsetzungen* festzuhalten. Und daraus lassen sich nun, scheint mir, leicht Schlufsfolgerungen ziehen, die in der einfachsten Weise zu einer, *unsern gegenwärtigen atomistischen Anschauungen vollkommen entsprechenden* Auffassung der Constitution dieser Sulfammonsäuren führen; einer Auffassung, welche auch den oben bereits benutzten Formeln zu Grunde gelegt ist. Zerlegt sich nämlich 1 Molecul tetrasulfammonsaures Kali mit 1 Molecul Wasser in 1 Molecul saures schwefelsaures und 1 Molecul trisulfammonsaures Salz, entsprechend der Gleichung:

$$K_4HNS_4O_{12} + H_2O = KHSO_4 + K_3H_2NS_3O_9,$$

so ist aus dem ersten Salz die *Gruppe* $\left(S\begin{matrix}OK\\O_2\end{matrix}\right)$, die durch Aufnahme von (OH) in saures schwefelsaures Kali übergeht, ausgetreten, aber statt ihrer ist für die Bildung des trisulfammonsauren Kali's *ein Atom Wasserstoff* aufgenommen worden. Und der nämliche Vorgang wiederholt sich bei der Ueberführung des letzteren Salzes in disulfammonsaures Kali. Die hiernach unzweifelhaft einwerthig wirkende Gruppe $\left(S\begin{matrix}OK\\O_2\end{matrix}\right)$ findet sich nun weiter im tetrasulfammonsauren Kali *viermal* wieder und zwar verbunden mit NH — im trisulfammonsauren nur *dreimal*, verbunden mit NH_2 — im disulfammonsauren Kali endlich nur *zweimal*, verbunden mit NH_3.

Am Einfachsten möchte also wohl *das Stickstoffatom* als *das Verbindungsglied* erscheinen, welches die Schwefelgruppen und die respectiven Wasserstoffatome zur chemischen Verbindung zusammenhält, und natürlich mufs es dann als *fünfwerthig* aufgefafst werden. In Betreff der Gruppe $\left(S\begin{matrix}OK\\O_2\end{matrix}\right)$ läfst sich wohl kaum eine Vermuthung aufstellen, ob in ihr eine *Schwefel-* oder eine *Sauerstoff-Valenz* als die Bindung mit dem Stickstoff vermittelnd anzusehen sei, ob dieselbe also, wenn man so will, noch dem Typus der schwefligen Säure, oder dem der Schwefelsäure zuzurechnen sei; denn ganz abgesehen davon, dafs wir überhaupt zu einer Entscheidung über die Frage nach der Bindung des Schwefels in den beiden genannten Säuren noch durchaus nicht berechtigt sind, möchte gerade in *diesem* Fall sowohl für die eine, wie für die andere Annahme ein nur *einigermafsen* entscheidendes Argument schwer beizubringen sein. Indessen mag dem auch sein, wie ihm wolle; jedenfalls genügt die Annahme der *Fünfwerthigkeit* für den Stickstoff in den Sulfammonsäuren, um deren Entstehung beim Zusammenkommen von salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali zu erklären. *Die Neigung des in der salpetrigen Säure nur mit 3 Valenzen wirkenden Stickstoffatoms, in eine seiner höchsten Valenzzahl entsprechende Verbindung überzugehen, also fünfwerthig zu wirken, überwiegt unter bestimmten Umständen das Streben der Basen, neutrale Salze zu bilden.* Freilich könnte wohl *gegen* diese Erklärung *die* Thatsache angeführt werden, dafs *gerade besonders* die *Kalisalze*, also die Salze mit besonders *starker* Base, diese Umsetzung gestatten, während dieselbe für die entsprechenden Salze mit *schwächeren* Basen nur *schwierig*, beziehungsweise *gar nicht* erfolgt; allein diesem Einwand gegenüber läfst sich mit vollem Recht wiederum *das* geltend machen, was auch

schon Fremy hervorgehoben hat, *dafs es gerade der ganzen Energie einer so starken Base, wie das Kali ist, bedarf, um das nachgewiesenermafsen sehr wenig stabile Gleichgewicht der Sulfammonsäuren, wie überhaupt der Schwefelstickstoffsäuren aufrecht zu erhalten.* Eigenthümlich kann es fernerhin auf den ersten Blick erscheinen, dafs trotz der Gegenwart von freiwerdendem Kali die Sauerstoffverbindung des Stickstoffs in eine theilweise Bindung mit Wasserstoff, also in eine ammoniakartige übergeht. Allein auch dagegen läfst sich anführen, dafs ein theilweise mit *Wasserstoff* gesättigtes Stickstoffatom *viel geeigneter* erscheinen mufs, die *sauerstoffhaltigen Schwefelgruppen* zur chemischen Verbindung zusammenzuhalten, als ein *selbst oxydirtes Stickstoffatom*; und für diese letztere Betrachtung spricht auch, ganz abgesehen von allem Anderem, *die* Thatsache, dafs *diejenigen* Schwefelstickstoffsäuren, die, wie ich vermuthe, ihren Stickstoff noch zum Theil *direct an Sauerstoff* gebunden enthalten, sich durch eine ganz enorm *grofse Unbeständigkeit* auszeichnen, und dafs gerade die *disulfammonsauren* Verbindungen, in denen das Stickstoffatom mit 3 Valenzen durch *Wasserstoff* gesättigt ist, von allen Schwefelstickstoffkörpern die *gröfste Beständigkeit* zeigen und wahrscheinlich bei der Zersetzung *aller* Andern sich bilden. Ich will mit diesen Betrachtungen *durchaus nicht die Möglichkeit bestreiten*, dafs bei der Bildung der Sulfammonsäuren auch die *Bindungsart* des *Schwefels*, *wie sie in der schwefligen Säure ist*, eine *wesentliche Veränderung erleiden könne*, und dafs auf einer solchen *Modification* der Rolle, die der *Schwefel* spielt, z. B. einem Wechsel seiner Valenzwirkung, *zum Theil mit* die beschriebenen interessanten Reactionen beruhen *können*. Aber wie schon gesagt, derartige Betrachtungen über den Wirkungswerth des Schwefels, selbst in seinen einfachsten Verbindungen, liegen gegenwärtig einer *begründeten* Ent-

scheidung noch zu fern, um darauf theoretische Ansichten zu basiren; während auf der anderen Seite die Reactionen der Sulfammonsäuren selbst (vor Allem die Bildung von Ammoniak bei ihren verschiedenen Zersetzungen) *direct* auf eine *veränderte Bindungsart des Stickstoffs*, seiner Stellung in der salpetrigen Säure gegenüber, mit *voller Sicherheit* hinweisen.

Von den *Sulfammonsäuren* unbedingt in ganz *wesentlicher* und *characteristischer Weise* verschieden sind die übrigen Schwefelstickstoffverbindungen, deren Säuren Fremy mit den Namen *Sulfazinsäure*, *Sulfazotinsäure* u. s. w. bezeichnet. Freilich ist es mir trotz der mannigfaltigsten, unter den verschiedensten Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Koch angestellt habe, nicht gelungen, die Salze aller dieser betreffenden Säuren im reinen Zustand zu erhalten und deren Zusammenhang genau festzustellen. Und so weit unsere Versuche, mit deren Fortsetzung wir noch beschäftigt sind und deren Ergebnisse wir in einer folgenden Abhandlung genauer beschreiben werden, bis jetzt reichen, scheint es für einen *Theil* derselben *geradezu unmöglich* zu sein, ihre *Isolirung im reinen Zustand* zu bewirken. Allein schon aus den allgemeinen Reactionen der nicht vollkommen gereinigten Verbindungen geht doch so viel mit aller Wahrscheinlichkeit hervor, dafs *ihre Constitution von der der Sulfammonsäuren ganz beträchtlich abweicht*. Dafür spricht vor Allem die Reaction, dafs sie zum Theil beim Kochen mit Wasser, zum Theil beim Erhitzen an der Luft, oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure *Stickoxydgas* entwickeln, und dafs sie bei der Einwirkung von Natronkalk in höherer Temperatur entweder nur *einen Theil* ihres Stickstoffgehaltes in Form *von Ammoniak* austreten lassen, oder überhaupt *gar kein Ammoniak* liefern. Beim Einleiten von schwefliger

Säure in eine *concentrirte, stark alkalisch gemachte* Lösung von salpetrigsaurem Kali z. B. scheidet sich ein in feinen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus, das Fremy als *sulfazinsaures Kali* beschrieben hat. — Uebergiefst man dieses nach dem Filtriren und Trocknen etwa mit dem 3 bis 4 fachen Volum Wasser und erwärmt, so tritt, noch ehe die Flüssigkeit zum Sieden kommt und bevor noch das Salz in einigermafsen beträchtlicher Menge gelöst ist, von den Krystallen aus auf einmal eine höchst stürmische Entwickelung von Stickoxydgas ein; die Krystalle verschwinden dabei sehr schnell, und aus der Lösung, die von saurem schwefelsaurem Kali eine stark saure Reaction erhalten hat, fallen beim Erkalten Krystalle von *disulfammonsaurem Kali* heraus. In gleicher Weise bewirkt der Zusatz von stärkeren Säuren eine solche Stickoxydgasentwickelung augenblicklich. Die Zusammensetzung dieses sogen. *sulfazinsauren* Kali's ist leider nicht festzustellen, da es ein Gemenge verschiedener, wenigstens *zweier* Salze ist. Sehr zahlreiche Analysen, die Herr Koch mit den Producten verschiedener Darstellungen ausführte, lieferten Resultate, die in der Kaliumbestimmung zwischen 33 und 40 pC. schwankten. Behandelt man das abfiltrirte Salz mit kaltem Wasser, so löst sich ein Theil leicht darin zu einer mehr oder weniger stark alkalisch reagirenden Lösung auf. Ein anderer bald gröfserer, bald kleinerer Theil der Krystalle aber bleibt, im kalten Wasser fast vollkommen unlöslich, zurück; und dieser Theil wurde durch die Analysen als *trisulfammonsaures Kali* constatirt, von dem es jedoch dahin gestellt bleiben mufs, ob es sich *bei der Reaction schon von vorne herein* gebildet hat, oder ob es nicht vielmehr erst aus ursprünglich gebildetem tetrasulfammonsaurem Kali durch Behandeln mit Wasser entstanden ist. Aus der wässerigen, alkalisch reagirenden Lösung, wenn sie nicht durch langes

Auswaschen zu sehr verdünnt ist, scheiden sich in der Regel nach kurzer Zeit wiederum schöne, grofse Krystalle ab, die aber nicht mehr das ursprüngliche Salz repräsentiren, da sie weder für sich, noch nach Zusatz von trisulfammonsaurem Kali, beim Erhitzen mit Wasser die characteristische Reaction der Stickoxydentwickelung liefern. Diese Krystalle sind aber auch *nicht immer die gleiche Substanz*, sondern je nachdem die Lösung *mehr oder weniger stark alkalisch* war, sind sie von *verschiedener Form* und *Zusammensetzung*. —, Namentlich *eine Krystallform* ist gut characterisirt und leicht zu erhalten, wenn man recht gut ausgepreſstes, also von anhängendem Kali möglichst befreites sulfazinsaures Kali mit wenig kaltem Wasser schüttelt und filtrirt. Aus der Lösung fallen dann schon nach 2 bis 3 Stunden grofse, glänzende, durchsichtige Krystalle heraus, die als sehr stark verlängerte Octaëder mit meistens abgerundeten stumpfen Winkeln erscheinen, so dafs sie an die Form von Wetzsteinen erinnern. Dieses Salz ist wohl das nämliche, welches Fremy *neutrales sulfazotinsaures Kali* nennt; allein die von uns bei der Analyse erhaltenen Resultate stimmen mit Fremy's Angaben durchaus nicht überein. Uebrigens sind diese Analysen in ihrer Ausführung auch mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, weil das Salz sich ungemein leicht zersetzt; so ist es z. B. nicht möglich, direct zu bestimmen, *ob* dasselbe Krystallwasser und *wie viel* es enthält; denn beim Erhitzen im Luftbad tritt in der Regel schon bei 90 bis 92° C. Zersetzung unter Verpuffung ein und wenn man das Salz im luftleeren Raum über Schwefelsäure stehen läfst, so erleidet es ebenfalls in der Regel schon nach kurzer Zeit eine Veränderung, bei der die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren, sauer werden und zerfallen, was übrigens auch beim Aufbewahren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur meist schon innerhalb der ersten 24 Stunden nach ihrer Darstellung

erfolgt. Die Analysen von solcher, auf die eine oder andere Weise veränderter Substanz führen dann je nach den Umständen zu bedeutend differirenden Resultaten. Aber die quantitativen Untersuchungen, die ich mit den nicht weiter getrockneten Krystallen ausgeführt habe, zeigen mit Sicherheit, dafs dieselben ziemlich complicirt zusammengesetzt sind, und dafs für ihr Molecul wenigstens *5 Atome Schwefel*, *3 Stickstoff* und *5 Kalium* angenommen werden müssen; von den 3 Stickstoffatomen ist danach ferner *eins* jedenfalls *verschieden* von den *beiden andern* gebunden, da bei der Destillation mit Natronkalk *nur* $^1/_3$ des Stickstoffgehaltes in *Form von Ammoniak* ausgegeben wird; weiter aber wage ich gegenwärtig noch keine Vermuthung über die übrigen Bestandtheile und ihre Anordnung auszusprechen. Bei den oben angeführten freiwilligen Zersetzungen des Salzes, ebenso wie beim Kochen seiner wässerigen Lösung bildet sich nun wieder die Kaliverbindung einer *neuen* Säure, wie übrigens auch schon von Fremy für das neutrale sulfazotinsaure Kali angegeben worden ist. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs durch das Studium dieser letzten Säure, an dem gegenwärtig im hiesigen Laboratorium gearbeitet wird, es gelingen werde, nähere Anhaltspunkte für die Auffassung aller dieser merkwürdigen Schwefelstickstoffkörper zu gewinnen.

Soviel als ich mit diesen kurzen Andeutungen über das Verhalten derjenigen Schwefelstickstoffsäuren, die ich *nicht* in die Gruppe der *Sulfammonsäuren* rechne, bezwecken wollte, scheint mir mit den oben vorläufig gegebenen Daten erreicht zu sein; es geht daraus hervor, dafs diese Körper eine *bedeutend geringere Beständigkeit*, als die Sulfammonsäuren, besitzen, und dafs sie wenigstens *einen Theil* ihres *Stickstoffs in anderer* Weise, als *jene*, gebunden enthalten. — Beide Erscheinungen bringe ich nun dadurch in Einklang, dafs ich mir in ihnen den *Stickstoff* entweder *sämmtlich* oder

theilweise mit *Sauerstoff* verbunden denke. Und gewifs wird es nach den Betrachtungen über die Constitution der Sulfammonsäuren auch für die anderen Schwefelstickstoffsalze von vorne herein nicht als unwahrscheinlich betrachtet werden können, dafs in ihnen an das oxydirte Stickstoffatom ebenfalls solche Schwefelgruppen, wie $S\begin{matrix}OK\\O_2\end{matrix}$ angelagert seien, von denen nur bei der Einwirkung von Wasser u. s. w. einzelne durch Oxydation in der Form von neutralem oder saurem schwefelsaurem Kali (wie es in der That der Fall ist) abgespalten werden, während dabei der Stickstoff nach und nach in eine theilweise Wasserstoffverbindung übergeführt wird. Ich vermuthe, dafs als Endproduct dieser Reactionen *nicht* etwa die beständigste der Sulfammonsäuren, die Disulfammonsäure, immer auftreten wird; denn bei der Zersetzung der sulfazotinsauren Salze habe ich eine Verbindung *dieser* Säure *niemals* erhalten, und das Auftreten von disulfammonsaurem Kali bei der Zerstörung des *rohen sulfazinsauren Kali's* durch kochendes Wasser läfst sich leicht durch die nachgewiesene Gegenwart des trisulfammonsauren Salzes erklären. Ich hoffe vielmehr auf dem Wege solcher Reactionen zu der eigentlichen, bis jetzt noch nicht bekannten *Amminschwefelsäure*, entsprechend der Formel $\left(SO_2\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right)$, zu gelangen, und einige, freilich noch nicht ganz sicher festgestellte Resultate scheinen allerdings zu dieser Annahme zu berechtigen.

Freiburg, im Mai 1869.

Bemerkung zu Herrn Linnemann's Notiz über Umwandlung von Buttersäure in normalen primären Butylalkohol u. s. w.;

von *Ad. Lieben.*

In dem mir so eben zugekommenen Octoberheft dieser Annalen findet sich S. 127 eine Notiz von Herrn Linnemann, in welcher er, ohne nähere Angaben zu machen, mittheilt, dafs es ihm gelungen sei, in derselben Weise wie früher den normalen Propylalkohol (also wohl durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Buttersäureanhydrid) den normalen primären Butylalkohol zu erhalten, den ich in Gemeinschaft mit Rossi (Compt. rend. LXVIII, 1561) vor einigen Monaten beschrieben habe.

Wenn ich auch die, wie mir scheint, unbestreitbare Priorität der Entdeckung für Rossi und mich wahren mufs, so werde ich es doch nicht als Eingriff in unser Gebiet betrachten, und kann die Wissenschaft jedenfalls dabei nur gewinnen, wenn Herr Linnemann, der auf anderem Weg dazu geführt worden ist, sich demselben Studium zuwendet.

Wohl aber mufs es mich wundern, wenn Herr Linnemann, mit Rücksicht auf die mifslungenen Versuche in seinem Laboratorium, Resultate, die wir in der angeführten Mittheilung als erhalten („résultats obtenus") bezeichnet haben, in Zweifel zieht. Herr Linnemann hätte nicht vergessen sollen, dafs ein Versuch mit positivem Resultat mehr beweist als zehn mifslungene. Seine Bemerkungen veranlassen mich zur bestimmten Erklärung, dafs die Umwandlung der Propionsäure in normalen Propylalkohol ohne Schwierigkeit, ganz in derselben Weise wie die der Buttersäure in normalen Butylalkohol, vor sich geht, und dafs eine befriedigende Ausbeute erhalten wird. Nur durch den Eintritt der Ferien ist die Veröffentlichung der bezüglichen Resultate des Herrn Rossi verzögert worden. Ich hoffe, bald auch die Ursache aufklären zu können, welche an den negativen Resultaten des Herrn Siersch Schuld ist.

Register

über

Band CXLIX, CL, CLI und CLII (der neuen Reihe Band LXXIII, LXXIV, LXXV und LXXVI) und Supplementband VII, Heft 1

oder

Jahrgang 1869 der Annalen.

Sachregister.

A.

Abietinsäure : über die Identität der s. g. Abietinsäure und der Sylvinsäure, von Strecker CL, 131.

Acetal : über die Einwirkung des Zinkäthyls auf das zweifach-gechlorte Acetal, von Paterno CL, 134; über das dreifach-gechlorte Acetal, von Demselben CL, 253.

Acetamid, über die Einwirkung des Phosphorsulfids, von Henry CLII, 149.

Acetonitril, Verhalten zu Bromwasserstoff u. a. untersucht von Engler CXLIX, 306; über die Einwirkung der Essigsäure auf Acetonitril, von Gautier CL, 189.

Acetylen, über die Darstellung desselben, von Berthelot CL, 162; über die Vereinigung desselben mit Stickstoff im freien Zustande, von Demselben CL, 60.

Acetyloessigsäureäther, Darstellung desselben nach Wislicenus CXLIX, 207.

Acetylopropionsäure, untersucht von Noeldecke CXLIX, 228.

Acetylosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 9.

Acrylureïde, untersucht von Schiff CLI, 203.

Adipinsäure, über die Synthese derselben, von Wislicenus CXLIX, 220.

Aether : Untersuchungen über die Aether, von Wanklyn CXLIX, 43, CL, 21; über die Einwirkung

des Broms auf Aether, von Ladenburg und Wichelhaus CLII, 163.
Aethylalkohol vgl. Alkohol.
Aethylate des Natriums und des Kaliums, untersucht von Wanklyn CL, 200.
Aethylcarbylamin, über die Oxydation desselben, von Gautier CXLIX, 316; über die Einwirkung von Säuren auf dasselbe, von Gautier CLI, 239; vgl. bei Carbylamine.
Aethylchloräther, über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und die Constitution desselben, von Lieben CL, 87, 127.
Aethylchlorür: über das Verhalten zu wasserfreier Schwefelsäure, von Purgold CXLIX, 124.
Aethylen, über die Einwirkung der Chromsäure, von Berthelot CL, 373.
Aethylenbromid: über gebromtes Aethylenbromid $C_2H_3Br_3$, von Glöckner Suppl. VII, 108.
Aethylennatrium-Verbindungen, untersucht von Wanklyn CL, 206.
Aethylformiamid, untersucht von Gautier CLI, 240, 243.
Aethylhydrür vgl. Dimethyl.
Aethylidenharnstoff, untersucht von Schiff CLI, 204.
Aethylmilchsäureäther, über die Einwirkung des Broms, von Ladenburg und Wichelhaus CLII, 167.
Aethylonitrosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 4.
Aethylosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 1.
Aethylsalhydranilid und Aethylsalhydräthylanilid, dargestellt von Schiff CL, 195.
Aethylsalicylureïd, untersucht von Schiff CLI, 201.
Aethylschwefelsäure, über eine neue Bildungsweise derselben, von Heufser CLI, 249.
Aethylselenige Säure, Untersuchungen über dieselbe von Rathke CLII, 216.
Aethylvinyl, untersucht von Wurtz CLII, 21.
Albumin, über die Aequivalentbestimmung desselben, von Fuchs CLI, 372.
Aldehyd, über das zweifach-gechlorte, von Paterno CXLIX, 371.
Algarothpulver, über krystallisirtes, von Schaeffer CLII, 314.
Alkohol, über die Einwirkung von Kalium und Natrium vgl. Aethylate; äthylirter Aethylalkohol, untersucht von Lieben CL, 87, 115; über die Umwandlung des Aethylalkohols in Isopropylalkohol, von Linnemann CL, 370.
Alkohole: über die Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers, von Lieben CL, 87.
Amarin, Notiz über das schwefelsaure, von Groth CLII, 122.
Ameisensäure, Product der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure nach Heintz CLII, 325.
Ameisensäureäther, s. g. dreibasischer, vgl. Ortho-Ameisensäureäther.
Amidobenzoësäure vgl. Metaamidobenzoësäure.
Amidobenzonitril, Schwefelwasserstoff-Verbindung desselben untersucht von Engler CXLIX, 299.
Amidogruppe: über die Vertretbarkeit derselben durch Wasserstoff, von Hübner und Petermann CXLIX, 148.
Amidonitropseudocumol, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 264.
Amylen, über die Einwirkung der Chromsäure, von Berthelot CL, 373; über die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl, von Bauer und Verson CLI, 52.
Amylglycol: über die Einwirkung des chlorwasserstoffsauren Amylglycols auf Ammoniak, von Wurtz Suppl. VII, 89.
Anisaldehyd, Beiträge zur Kenntnifs desselben von Rossel CLI, 25.
Anishydranilid, untersucht von Schiff CL, 195.
Anishumin, untersucht von Rossel CLI, 47.

Anisoïn $C_{16}H_{16}O_4$, untersucht von Rossel CLI, 33.
Anisureïde, untersucht von Schiff CLI, 198.
Anthranilsäure zur Identificirung mit Metaamidobenzoësäure untersucht von Hübner und Petermann CXLIX, 142.
Antimonoxychlorür, Mittheilung über dasselbe von Schaeffer CLII, 314.
Atropin: Bemerkung zu Kraut's dritter Mittheilung über das Atropin, von Lossen CXLIX, 255.

B.

Bäckerei vgl. Brodbereitung.
Basen: Untersuchungen über künstliche sauerstoffhaltige Basen, von Wurtz Suppl. VII, 88, 91.
Benzamid, über die Einwirkung des Phosphorsulfids, von Henry CLII, 150.
Benzo-Diönanthotetureïd, untersucht von Schiff CLI, 195.
Benzodiureïd, untersucht von Schiff CLI, 192.
Benzoëreihe: Untersuchungen über Isomerie in derselben, von Beilstein und Kuhlberg CL, 286, CLII, 224.
Benzoësäure: über eine neue Art der Bildung derselben aus Benzin, von Wurtz Suppl. VII, 125; über die Ueberführung der Benzoësäure in Anthranilsäure und Salicylsäure, von Hübner und Petermann CXLIX, 129.
Benzol: über die Ueberführung des Benzols in Weinsäure, von Carius CXLIX, 257; Umwandlung des Benzols zu Benzoësäure nach Wurtz Suppl. VII, 125; sechsfach-gechlortes Benzol vgl. Perchlorbenzol; über die Bildung der Homologen des Benzins durch die gegenseitige Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe im freien Zustand, von Berthelot CXLIX, 338.
Benzol-Brommaleïnsäure, untersucht von Carius CXLIX, 265.
Benzolcarbonsäuren, besprochen von Baeyer Suppl. VII, 50.
Benzol-Isodibrombernsteinsäure, untersucht von Carius CXLIX, 275.
Benzonitril, Verhalten zu Bromwasserstoff untersucht von Engler CXLIX, 307.
Benzo-Tetrönanthohexureïd, untersucht von Schiff CLI, 197.
Benzureïde, untersucht von Schiff CLI, 192.
Benzylalkohol und Benzyläther aus Perubalsam, untersucht von Kraut CLII, 129; über die Amine des gechlorten Benzylalkohols, von Berlin CLI, 137.
Benzylamin, gechlortes, untersucht von Berlin CLI, 144.
Bernsteinsäure, über eine neue Synthese derselben, von Noeldecke CXLIX, 224.
Beta-Oxybuttersäure, untersucht von Wislicenus CLXIX, 205.
Bi-Verbindungen, vgl. *Di*-Verbindungen.
Biacetyltrichlortoluhydrochinon, untersucht von Borgmann CLII, 253.
Biäthyltrichlortoluhydrochinon, untersucht von Borgmann CLII, 254.
Bibenzylamin, über die Zersetzung desselben beim Erhitzen, von Brunner CLI, 133; gechlortes Bibenzylamin, untersucht von Berlin CLI, 141.
Bibrombrenztraubensäure, untersucht von Wichelhaus CLII, 266.
Bicarbonaphtalinsäure, untersucht von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 309.
Bichlorbiacetoxylnaphtalin, untersucht von Graebe CXLIX, 7.
Bichlornaphtalin, untersucht von Hermann CLI, 79.
Bichlornaphtochinon, untersucht von Graebe CXLIX, 3, von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 299.
Bichlorsulfobenzide, über zwei isomere, von Otto und Gruber CXLIX, 174.
Bicyannaphtalin, untersucht von

Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 307.
Binitronaphtol, untersucht von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 299.
Bixylylamin, untersucht von Pieper CLI, 131.
Bi-Verbindungen, vgl. *Di*-Verbindungen.
Bor: Mittheilung über das Stickstoffbor, von Darmstadt CLI, 255.
Borneocampher, über ein Homologes desselben, von Gal CL, 374.
Borsäure: über das Verhalten derselben zum Kupferoxyd und über bors. Kupferoxyd-Ammoniak, von Pasternack CLI, 227; über bors. Zinkoxyd-Ammoniak, von Büscher CLI, 234.
Brenzschleimsäure, über die Constitution derselben, von Wichelhaus CLII, 273.
Brenztraubensäure: Untersuchungen über dieselbe von Wichelhaus CLII, 260.
Brodbereitung, über eine neue Methode derselben, von Liebig CXLIX, 49.
Bromäthylenbromid vgl. bei Aethylenbromid.
Bromamidobenzoësäuren, Untersuchung der isomeren, von Hübner und Petermann CXLIX, 133.
Brombenzoësäure: ob verschiedene isomere existiren, untersucht von Hübner und Petermann CXLIX, 131,
Bromessigsäure, vgl. Monobromessigsäure.
Brommaleïnsäure, vgl. Benzol-Brommaleïnsäure.
Bromnaphtalinsulfosäuren, untersucht von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 302.
Bromtoluolbisulfoxyd, untersucht von Otto, Löwenthal und Gruber CXLIX, 105.
Bromtoluolschwefelsäure vgl. Sulfobromtoluolsäure.
Bromtoluylen vgl. Toluylenbromid.
Buchenholztheerkreosot vgl. Kreosot.
Buttersäure: über die Umwandlung der Gährungsbuttersäure in normalen primären Butylalkohol und in gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol, von Linnemann CLII, 127; Bemerkung hierzu von Lieben CLII, 360.
Buttersäure-Cumarsäure, untersucht von Perkin CL, 81.
Butylalkohol: über den aus dem Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen erhaltenen, von Lieben CLI, 121; über Gährungs-Butylalkohol, von Pierre und Puchot CLI, 299; über die Umwandlung der Gährungsbuttersäure in normalen primären Butylalkohol und in gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol, von Linnemann CLII, 127; Bemerkung hierzu von Lieben CLII, 360.
Butylcarbylamin, untersucht von Gautier CLII, 221.
Butylen, über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf dasselbe, von Lieben CLI, 121; über die Synthese eines neuen, mit dem Butylen isomeren Kohlenwasserstoffs, des Aethylvinyls, von Wurtz CLII, 21.
Butylverbindungen, aus Aethylchloräther erhalten, untersucht von Lieben CL, 87.
Butyrosalicylwasserstoff, untersucht von Perkin CL, 81.

C.

Cadmium: über schwefels. Cadmiumoxyd-Ammoniak, von Müller CXLIX, 70.
Camphen, über die Einwirkung der Chromsäure, von Berthelot CL, 374.
Campher: über die Bildung der Phenole bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher, von Rommier CLII, 125.
Caprylalkohol, über einen neuen damit isomeren Alkohol, von Clermont CXLIX, 38; vgl. Octylalkohol.

Caprylenverbindungen, untersucht von Clermont CXLIX, 38.
Caprylverbindungen vgl. Octylverbindungen.
Carbaminsäure : über die Ueberführung des Harnstoffs in Carbaminsäure, von Bunte CLI, 181.
Carbonaphtolsäure, untersucht von Eller CLII, 277; Untersuchungen über die Carbonaphtolsäuren, von Schaeffer CLII, 291.
Carbylamine : Untersuchungen über dieselben von Gautier CXLIX, 29; über die Producte der Oxydation derselben, von Gautier CXLIX, 311; über die Einwirkung der Säuren auf dieselben, von Gautier CLI, 239; vgl. Isocarbylamine.
Chenocholsäure, untersucht von Otto CXLIX, 198.
Chenotaurocholsäure, untersucht von Otto CXLIX, 185.
Chloral, über die Bildung desselben, von Paterno CL, 253; über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf dasselbe, von Paterno CLI, 116.
Chlorammonium vgl. Salmiak.
Chlorbenzoësäure vgl. Di- u. Trichlorbenzoësäure und Paramonochlorbenzoësäure.
Chlorbenzol C_6H_5Cl, über die Oxydation desselben, von Müller CLI, 244.
Chlorhydrophloron, untersucht von Rad CLI, 166.
Chlorige Säure, Untersuchungen über dieselbe, von Brandau CLI, 340.
Chlorkohlenoxyd vgl. Phosgen.
Chlorobenzil $C_{14}H_{10}OCl_2$, über das Verhalten desselben, von Zinin CXLIX, 374.
Chloroxynaphtalinsäure, untersucht von Graebe CXLIX, 13.
Chlorplatin vgl. Platinchlorid.
Chlorplatinschweflige Säure, untersucht von Birnbaum CLII, 141.
Chlors. Baryum, über eine leichte Darstellung desselben, von Brandau CLI, 361.
Chlorschwefelsäureäther, untersucht von Purgold CXLIX, 124.
Chlortoluole vgl. bei Toluol.
Chlortoluol-Trichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 295.
Cholin : über ein Homologes und ein Isomeres desselben, von Wurtz Suppl. VII, 88.
Chondrin, über das Verhalten desselben beim Kochen mit Schwefelsäure und Barytwasser, von Otto CXLIX, 119.
Chromoxychlorid, über das spec. Gewicht und den Siedepunkt desselben, von Thorpe CXLIX, 161.
Chroms. Zink, Untersuchung verschiedener Verbindungen von Philippona und Prüfsen CXLIX, 92; über einfach-chroms. Zinkoxyd-Ammoniak, von Bieler CLI, 223.
Creosol vgl. Kreosol.
Cresol (Cresylalkohol), über einige Derivate desselben, von Rad CLI, 173; über das Vorkommen desselben im rheinischen Kreosot und Derivate desselben, von Marasse CLII, 67 ff.; über die Einwirkung von chlors. Kali und Salzsäure, von Borgmann CLII, 249.
Cumol, mit dem Propylbenzol verglichen von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 325.
Cumolsulfosäure, untersucht von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 329.
Cyansäure, über einige Eigenschaften derselben, von Troost und Hautefeuille CL, 135.
Cyanwasserstoffsäure, über die directe Synthese derselben, von Berthelot CL, 60; über die Einwirkung der Essigsäure, von Gautier CL, 188.

D.

Dämpfe : über die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe, von Groshans CLI, 90.
Desoxyanisoïn, untersucht von Rossel CLI, 41.

Desoxybenzoïn, über die Darstellung desselben aus Chlorobenzil, von Zinin CXLIX, 375.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.
Dibenzotriureïd, untersucht von Schiff CLI, 192.
Dibenzyl: über die Bromsubstitutionsproducte des Dibenzyls, von Marquardt CLI, 362.
Dibrombernsteinsäuren aus Phenakonsäure, untersucht von Carius CXLIX, 273.
Dibromdibenzyl, untersucht von Marquardt CLI, 364.
Dichloräthylidenharnstoff, untersucht von Schiff CLI, 208.
Dichlorbenzoësäure, Untersuchungen über sie und Derivate derselben, von Beilstein und Kuhlberg CLII, 224.
Dichlorchinon aus Trichlorphenol, untersucht von Faust CXLIX, 153.
Dichlorhydrochinon, untersucht von Faust CXLIX, 154.
Dichlorhydrophloron, untersucht von Rad CLI, 171.
Dichlormesitylen, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 327.
Dichlorphloron, untersucht von Rad CLI, 167.
Dichlortoluol-Dichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 291.
Dichlortoluol-Trichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 300.
Dijodorsellins. Aethyl, untersucht von Stenhouse CXLIX, 294.
Dimethyl, Untersuchungen über dasselbe von Darling CL, 216; fünffach-gechlortes Dimethyl, untersucht von Paterno CLI, 118.
Dinitrochlormesitylen, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 325.
Dinitronaphtalin, untersucht von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 301.
Dinitropseudocumol, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 260.
Dioctyl, untersucht von Zincke CLII, 16.
Diönanthotriureïd, untersucht von Schiff CLI, 189.
Dioxynaphtalinsäure, untersucht von Hermann CLI, 76.
Diphenyl, Mittheilungen über dasselbe von Brönner CLI, 50.
Disulfammons. Kali, untersucht von Claus und Koch CLII, 348.
Disulfopropylphycitsäure, untersucht von Wolff CL, 51.
Di-Verbindungen vgl. *Bi*-Verbindungen.

E.

Eiweiſs vgl. Albumin.
Electrolyse: über die des Wassers in Berührung mit Silber, von Rundspaden CLI, 306.
Epichlorhydrin, über die Constitution desselben, von Darmstaedter CLII, 319.
Erythrin und Erythrit, über die Darstellung derselben, von Stenhouse CXLIX, 290.
Essigs. Aethyl, über die Einwirkung des Natriums auf dasselbe, von Wanklyn CXLIX, 43.
Essigs. Silber, über die Zersetzung desselben durch Jod und durch höhere Temperatur, von Birnbaum CLII, 111.

F.

Fluor: über das Vorkommen desselben im menschlichen Gehirn, von Horsford CXLIX, 202.
Fluorwasserstoffsäure: über einige Eigenschaften der wasserfreien, von Gore CLI, 128.

G.

Gänsegalle, untersucht von Otto CXLIX, 185.
Galle vgl. Gänsegalle.
Gehirn, über den Fluorgehalt des menschlichen, von Horsford CXLIX, 202.
Glas: über die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgefäße, von Emmerling CL, 257.
Glycerin: über die chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate, von Kolbe CL, 339; über die Einwirkung des Chlorschwefels auf Glycerin, von Wolff CL, 57; über Traubensäure, Ameisensäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure als Producte der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure, von Heintz CLII, 325.
Glycerinaldehydsäure, untersucht von Socoloff CL, 185.
Glycocollamid: über eine neue Bildungsweise desselben, von Heintz CL, 67.
Glycol: über die Einwirkung des chlorwasserstoffs. Glycols auf Triäthylamin, von Wurtz Suppl. VII, 88, über die auf Anilin und auf Toluidin, von Demselben Suppl. VII, 92.
Glycolsäure, Product der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure nach Heintz CLII, 325.
Glyoxylsäure, Product der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure nach Heintz CLII, 325.
Guajacol: über die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, von Marasse CLII, 80.
Gummisäure: Untersuchungen derselben und ihrer Verbindungen, von Felsko CXLIX, 356.

H.

Harnstoff: über die Constitution desselben, von Heintz CL, 67; über die Ueberführung des Harnstoffs in Carbaminsäure, von Bunte CLI, 181; über die Einwirkung von Aldehyden auf Harnstoff, von Schiff CLI, 186; über die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung, von Reynolds CL, 224.
Harnstoffe, über condensirte, von Schiff CLI, 186; vgl. Hydroxylharnstoff.
Hemimellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 31.
Heptachlortoluole, über isomere, von Beilstein und Kuhlberg CL, 306.
Heptasalicylosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 17.
Heracleum Spondylium, Untersuchung des ätherischen Oels in den Früchten, von Zincke CLII, 1.
Hexachlorpropan, untersucht von Schorlemmer CLII, 162.
Hexachlortoluole, über isomere von Beilstein und Kuhlberg CL, 302 (vgl. CLII, 247).
Hydranisoïn, untersucht von Rossel CLI, 38.
Hydrobenzolcarbonsäuren, besprochen von Baeyer Suppl. VII, 52.
Hydrogenium, über die Eigenschaften des mit Palladium legirten vgl. bei Wasserstoff.
Hydroïsopyromellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 26.
Hydromellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 15, 43, 48.
Hydrophloron, untersucht von Rad CLI, 164.
Hydropiperinsäure, über das Verhalten derselben gegen Oxydationsmittel und gegen Brom, von Fittig und Mielck CLII, 56.
Hydropyromellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 38.
Hydroxylbiuret, untersucht von Dresler CL, 249.
Hydroxylharnstoff: Untersuchungen über denselben von Dresler und Stein CL, 243.

I.

Indium, zur Kenntniss desselben, von Meyer CL, 137.
Indol, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 56.
Isocarbylamine, über dieselben, von Gautier CXLIX, 155.
Isohydranisoïn, untersucht von Rossel CLI, 42.
Isohydromellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 43.
Isopropylalkohol vgl. bei Propylalkohol.
Isopropylamin, untersucht von Gautier CXLIX, 159.
Isopropylcarbylamin, untersucht von Gautier CXLIX, 155.
Isopropylosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 6.
Isopyromellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 23.

J.

Jod: über das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen, von Naumann CLI, 145.
Jodpropionsäure: über die Milchsäure aus β-Jodpropionsäure, von Socoloff CL, 167.

K.

Kaliumäthylat, untersucht von Wanklyn CL, 200.
Ketonsäuren, Untersuchungen über dieselben von Wichelhaus CLII, 257.
Kohlensäureäther, s. g. vierbasischer, vgl. Ortho-Kohlensäureäther.
Kohlenwasserstoffe: über die Bildung der Homologen des Benzins durch die gegenseitige Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe im freien Zustand, von Berthelot CXLIX, 338; über die Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittelst Chromsäure, von Demselben CL, 373; über eine neue Umwandlung der Kohlenwasserstoffe zu kohlenstoffreicheren Säuren, von Wurtz Suppl. VII, 124.
Kreosol, über einige Derivate desselben, von Biechele CLI, 104.
Kreosolsulfonsäure, untersucht von Biechele CLI, 109.
Kreosot, Untersuchungen von rheinischem, von Biechele CLI, 104, von Marasse CLII, 59.
Kreosylchlorür, untersucht von Biechele CLI, 115.
Kresol vgl. Cresol.
Kupfer: über phosphors. Kupferoxyd-Ammoniak, von Metzner CXLIX, 66; über das Verhalten der Borsäure zum Kupferoxyd und über bors. Kupferoxyd-Ammoniak, von Pasternack CLI, 227.
Kyaphenin, Mittheilung über dasselbe von Engler CXLIX, 310.

L.

Laurit, über das Vorkommen desselben im Platinerz von Oregon, von Wöhler CLI, 374.
Lophin, aus Tri- und Bibenzylamin erhaltenes, untersucht von Brunner CLI, 135.

M.

Mellithsäure, Untersuchungen über dieselbe, von Baeyer Suppl. VII, 1.
Mesitylen, über einige neue Abkömmlinge desselben, von Fittig und Hoogewerff CL, 323 (Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens 328, Hydroxylderivate 329).

Metaamidobenzoësäure, untersucht von Hübner und Petermann CXLIX, 135; über die Umwandlung der Metaamidobenzoësäure zu Benzoësäure, von Denselben CXLIX, 148.
Metaoxybenzoësäure vgl. Salicylsäure.
Methylcarbylamin, über die Oxydation desselben, von Gautier CXLIX, 313; über die Einwirkung der Säuren auf dasselbe, von Gautier CLI, 239; vgl. bei Carbylamine.
Methylformiamid, untersucht von Gautier CLI, 242.
Methylonitrosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 6.
Milchsäure: über die Milchsäure aus β-Jodpropionsäure, von Socoloff CL, 167.
Monobromdibenzyl, untersucht von Marquardt CLI, 363.
Monobromessigsäure, über eine neue Bildung derselben, von Glöckner Suppl. VII, 107.
Monobrommethyltoluol, untersucht von Fittig und Jannasch CLI, 283.
Monobrompiperonal, untersucht von Fittig und Mielck CLII, 49.
Monochlormesitylen, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 324.
Monochlormesitylensäure, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 325.
Monochlorphloron, untersucht von Rad CLI, 167.
Monochlortoluhydrochinonbisulfosäure, untersucht von Borgmann CLII, 255.
Mononitrochlormesitylen, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 324.
Mononitropseudocumol, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 259.

N.

Naphtalin, Untersuchungen über dasselbe von Graebe CXLIX, 1 (über die Constitution des Naphtalins 20); über die Producte der Einwirkung chloriger Säure auf Naphtalin, von Hermann CLI, 63; über Abkömmlinge des Naphtalins, von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 298; zur Kenntniſs der Constitution der Naphtalinderivate, von Wichelhaus CLII, 311.
Naphtobioxyl, untersucht von Darmstaedter und Wichelhaus CLII, 306.
Naphtochinone, untersucht von Graebe CXLIX, 1.
Naphtochinonsulfosäure, untersucht von Hermann CLI, 83.
Naphtol, untersucht von Eller CLII, 275; über isomere Naphtole und einige Derivate derselben, von Schaeffer CLII, 279; über die Constitution der isomeren Naphtole, von Wichelhaus CLII, 312.
Naphtolsulfosäuren, untersucht von Schaeffer CLII, 293.
Narcotin: über die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte, von Matthiessen Suppl. VII, 59, von Matthiessen und Wright Suppl. VII, 63.
Natriumäthylat, untersucht von Wanklyn CL, 200.
Neurin vgl. Cholin.
Nitrile: über eine neue Bildungs- und Darstellungsweise derselben, von Henry CLII, 148; über einige Derivate der Nitrile: Darstellung nitrirter und amidirter Nitrile, Einwirkung von Wasser, von Brom- und Jodwasserstoff, von Engler CXLIX, 297; über die Einwirkung der organischen Säuren auf die Nitrile der Reihe der fetten Säuren, von Gautier CL, 187.
Nitrobenzodiureïd, untersucht von Schiff CLI, 194.
Nitrobenzonitril, untersucht von Engler CXLIX, 297.
Nitroprusside: über eine neue Bildungsweise und die Zusammensetzung derselben, von Städeler CLI, 1 (vgl. CLII, 256).

Nitrosobibenzylamin, untersucht von Rohde CLI, 368.
Nitrotrichlorbenzoësäure, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLII, 239.

O.

Octylalkohol und Derivate desselben, untersucht von Zincke CLII, 3; vgl. Caprylalkohol.
Octylglycol, über das Acetochlorhydrin desselben, von Clermont CLII, 322.
Octylsäure, untersucht von Zincke CLII, 9.
Octylverbindungen, Untersuchungen über dieselben von Schorlemmer CLII, 152; vgl. Caprylverbindungen.
Octylwasserstoff, untersucht von Zincke CLII, 15.
Oenantho-Benzureïde, untersucht von Schiff CLI, 195.
Oenanthodiureïd, untersucht von Schiff CLI, 186.
Oenanthureïde, untersucht von Schiff CLI, 186.
Orangenbaum, über die Aschenbestandtheile eines kranken, von Thorpe CXLIX, 163.
Orcin, über die Darstellung desselben, von Stenhouse CXLIX, 290.
Orseille-Flechte: über einige Varietäten derselben und daraus erhaltene Producte, von Stenhouse CXLIX, 288; über die Bestimmung des Gehaltes der Flechten an farbstoffgebenden Bestandtheilen, von Demselben CXLIX, 295.
Orsellins. Aethyl, über die Darstellung und ein Jod-Substitutionsderivat desselben, von Stenhouse CXLIX, 293.
Ortho-Ameisensäureäther, über die Darstellung und die Einwirkung des Broms, von Ladenburg und Wichelhaus CLII, 164.
Ortho-Kohlensäureäther, über die Einwirkung des Broms, von Ladenburg und Wichelhaus CLII, 166.
Oxalohydroxamsäure, untersucht von Lossen CL, 314.
Oxals. Kali: über die Darstellung von reinem zweifach-oxals. Kali, von Städeler CLI, 14.
Oxybuttersäure, vgl. Beta-Oxybuttersäure.
Oxymesitylensäure, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 333.
Oxynaphtochinonsulfosäure, untersucht von Graebe CXLIX, 12.

P.

Palladium, über das Verhalten des Wasserstoffs zu demselben, von Graham CL, 353, CLII, 168.
Paraamidobenzonitril, untersucht von Engler CXLIX, 302 (Schwefelwasserstoff-Verbindung desselben 301).
Paramonochlorbenzoësäure, über die Synthese derselben, von Müller CLI, 244.
Paranitrobenzonitril, untersucht von Engler CXLIX, 298.
Parataurochenocholsäure, untersucht von Otto CXLIX, 200.
Paraweinsäure aus Phenakonsäure (Benzol), untersucht von Carius CXLIX, 277; vgl. Traubensäure.
Paraxylylsäure, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 275.
Patchouliöl und Patchoulicampher, untersucht von Gal CL, 374.
Pentachlorbenzylalkohol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLII, 246.
Pentachlornaphtalin, untersucht von Graebe CXLIX, 9.
Pentachlortoluole, über isomere, von Beilstein und Kuhlberg CL, 298 (vgl. CLII, 247).
Pentachlortoluol-Chlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 302.
Pentachlortoluol-Dichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 306.
Perchlorbenzol: über die Bildung desselben aus Toluol und Xylol,

von Beilstein und Kuhlberg CL, 309.
Perubalsam, Untersuchung desselben durch Kraut CLII, 129.
Pflanzenchemie: über den Kaligehalt einiger australischer Holzpflanzen, von Müller CXLIX, 62; vgl. bei Orangenbaum.
Phenakonsäure, über die Constitution derselben, von Carius CXLIX, 257.
Phenol, über das Vorkommen desselben im rheinischen Kreosot, von Marasse CLII, 63.
Phenole: über die Bildung der Phenole bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher, von Rommier CLII, 125.
Phenylbisulfid, untersucht von Stenhouse CXLIX, 250.
Phenylensulfid, untersucht von Stenhouse CXLIX, 252.
Phenylensulfobromid, untersucht von Stenhouse CXLIX, 253.
Phenylmercaptan, untersucht von Stenhouse CXLIX, 248.
Phenylunterschweflige Säure, untersucht von Stenhouse CXLIX, 254.
Phloretinsäure, über die Constitution derselben, von Barth CLII, 96.
Phloron: über dasselbe und einige seiner Derivate, von Rad CLI, 158.
Phlorylalkohol: über das Vorkommen desselben im rheinischen Kreosot, von Marasse CLII, 75.
Phosgen, über gasförmiges und flüssiges, von Emmerling und Lengyel Suppl. VII, 101.
Phosphors. Kupferoxyd-Ammoniak, untersucht von Metzner CXLIX, 66.
Phtalsäure, über das Anhydrid und einige Salze derselben, von Hermann CLI, 77.
Pimarsäure: Bemerkungen zu Duvernoy's Abhandlung über die Pimarsäure und ihre Modificationen, von Maly CXLIX, 244; Erwiederung auf diese Bemerkungen, von Strecker CL, 131.
Piperin: Untersuchungen über die Constitution desselben und seiner Spaltungsproducte, von Fittig und Mielck CLII, 25 (vgl. 256).
Piperinsäure, Untersuchungen über dieselben, von Fittig und Mielck CLII, 27.
Piperonal, untersucht von Fittig und Mielck CLII, 37.
Piperonylsäure, untersucht von Fittig und Mielck CLII, 40.
Platinchlorid, über die Einwirkung der schwefligen Säure auf dasselbe, von Birnbaum CLII, 137.
Platinerz von Oregon, über das Vorkommen von Laurit in demselben, von Wöhler CLI, 374.
Porcellan: über die Einwirkung kochender Lösungen auf Porcellangefäße, von Emmerling CL, 257.
Propan, über die Derivate desselben, von Schorlemmer CL, 209, CLII, 159.
Propargyläther, über das Verhalten desselben zu Salzsäure, von Baeyer CLII, 127.
Propiodiacetodiamid, untersucht von Gautier CL, 191.
Propionitril, Verhalten zu Bromwasserstoff untersucht von Engler CXLIX, 307; über die Einwirkung der Essigsäure, von Gautier CL, 189.
Propionsäure-Aldehyd (Propionylwasserstoff), untersucht von Chancel CLI, 301.
Propyläther, untersucht von Chancel CLI, 304.
Propylalkohol, über die Existenz des normalen, von Fittig CXLIX, 318; über die Darstellung des primären Propylalkohols aus Propan, von Schorlemmer CL, 211; Untersuchungen über den Gährungs-Propylalkohol und Derivate desselben, von Chancel CLI, 298, 304, von Pierre und Puchot CLI, 299; über die Umwandlung des Aethylalkohols in Isopropylalkohol, von Linnemann CL, 370.
Propylbenzol, untersucht von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 324.
Propylbenzolsulfosäure, untersucht

von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 330.
Propylen, über die Einwirkung der Chromsäure, von Berthelot CL, 373.
Propylphycit: über einige an denselben sich anschließende Körper, von Wolff CL, 28 (über Darstellung und Eigenschaften des Propylphycits 40).
Propyltoluol (Propylmethylbenzol), untersucht von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 334.
Propyltoluolsulfosäure, untersucht von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 335.
Propylwasserstoff vgl. Propan.
Protocatechusäure, über eine neue Bildungsweise derselben, von Malin CLII, 109.
Pseudocumol, Untersuchungen über dasselbe von Fittig und Laubinger CLI, 257.
Pyromellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 35.
Pyroschleimsäure vgl. Brenzschleimsäure.
Pyrotraubensäure vgl. Brenztraubensäure.

R.

Roccella tinctoria vgl. Orseille-Flechte.
Rhoeadin, untersucht von Hesse CXLIX, 35.
Rhoeagenin, untersucht von Hesse CXLIX, 35.
Rutylen, über die Umwandlung desselben zu Tereben, von Bauer und Verson CLI, 52.

S.

Säuren: über die Eintheilung der organischen Säuren, von Wichelhaus CLII, 257; über Isomerien der aromatischen Säuren, von Hübner und Petermann CXLIX, 129; über eine neue Synthese aromatischer Säuren, von Wurtz Suppl. VII, 124; synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$, von Wislicenus CXLIX, 215; über die Einwirkung von Brom auf die Silbersalze verschiedener organischer Säuren, von Bunge Suppl. VII, 128.
Safran, untersucht von Grimaux und Ruotte CLII, 88.
Safrol, untersucht von Grimaux und Ruotte CLII, 89.
Salhydräthylanilid, untersucht von Schiff CL, 195.
Salhydranilid, untersucht von Schiff CL, 194.
Salicylaldehyd, über Amide desselben (Einwirkung von Anilin u. a.), von Schiff CL, 198 (über die Einwirkung von Anilin u. a. auf Kupfersalicylür 197, über die von Chlorcyan 199).
Salicylid, untersucht von Kraut CL, 17.
Salicinderivate, Untersuchung solcher durch Schiff CL, 193.
Salicylosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 13.
Salicylsäure aus Benzoësäure, untersucht von Hübner und Petermann CXLIX, 146; über die Oxydation der Salicylsäure, von Kraut CL, 9.
Salicylureïde, untersucht von Schiff CLI, 199.
Salicylverbindungen, Untersuchungen über solche von Kraut CL, 1.
Salmiak: über die latente Verflüchtigungswärme desselben, von Marignac CXLIX, 351.
Sassafrasöl, untersucht von Grimaux und Ruotte CLII, 88.
Schwefeläthyl, Versuche zur Darstellung eines Schwefelterräthyls, von Rathke CLII, 208.
Schwefelphosphor P_2S_5: über die Einwirkung desselben auf Amide, von Henry CLII, 148.
Schwefels. Cadmiumoxyd-Ammoniak, untersucht von Müller CXLIX, 70.
Schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak, untersucht von Müller CXLIX, 73, CLI, 213.

Schwefelselen, untersucht von Rathke CLII, 188.
Schwefelstickstoffsäuren, Beiträge zur Kenntniſs derselben von Claus und Koch CLII, 336; über die Constitution der Sulfammonsäuren und der übrigen s. g. Schwefelstickstoffkörper, von Claus CLII, 351.
Schwefelwasserstoff: über das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen, von Naumann CLI, 145.
Selen, Beiträge zur Kenntniſs desselben, von Rathke CLII, 181.
Selenäthyl: Versuche zur Darstellung eines Selenteträthyls, von Rathke CLII, 208.
Selenkohlenstoff und Selenxanthogensäure, Versuche darüber von Rathke CLII, 199.
Silber: über die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber, von Rundspaden CLI, 306.
Siliciumjodid und Siliciumjodoform, untersucht von Friedel CXLIX, 96.
Stickstoff: über die Vereinigung desselben im freien Zustande mit Acetylen, von Berthelot CL, 60.
Stickstoffbor, Mittheilung über dasselbe von Darmstadt CLI, 255.
Stilbilreihe: über einige Thatsachen zur Vervollständigung der Kenntniſs der Körper derselben, von Zinin CXLIX, 374.
Succinimid, über dasselbe und von ihm sich ableitende Verbindungen, von Bunge Suppl. VII, 120.
Sulfammonsäuren: über die Constitution derselben und der übrigen s. g. Schwefelstickstoffkörper, von Claus CLII, 351.
Sulfobenzid, über die Einwirkung des Chlors, von Otto und Gruber CXLIX, 174.
Sulfobenzolsäure: über die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzols. Salze, von Stenhouse CXLIX, 247.
Sulfobromtoluolsäure, untersucht von Otto, Löwenthal und Gruber CXLIX, 113.
Sulfochlortoluolsäure, untersucht von Otto, Löwenthal und Gruber CXLIX, 115.
Sulfoxybenzoësäure, untersucht von Senhofer CLII, 102.
Sumpfgas, über die Einwirkung des electrischen Funkens auf dasselbe, von Berthelot CL, 160.
Sylvinsäure: über die Identität der s. g. Abiëtinsäure und der Sylvinsäure, von Strecker CL, 131.

T.

Tereben, über die Entstehung desselben aus Rutylen, von Bauer und Verson CLI, 52.
Terpentinöl: über die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl, von Bauer und Verson CLI, 52.
Tetrachlorbenzylalkohol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLII, 245.
Tetrachlorphtalsäure, untersucht von Graebe CXLIX, 18.
Tetrachlorpropan, untersucht von Schorlemmer CLII, 162.
Tetrachlortoluole, über isomere, von Beilstein und Kuhlberg CL, 286.
Tetrachlortoluol-Chlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 299.
Tetrachlortoluol-Dichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 303.
Tetrachlortoluol-Trichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 308.
Tetrasulfammons. Kali, untersucht von Claus und Koch CLII, 339.
Toluchinone, Untersuchungen über dieselben von Borgmann CLII, 248.
Toluol: über die Bildung des Toluols aus Styrolen, von Berthelot CXLIX. 340; Umwandlung des Toluols zu Toluylsäure nach Wurtz Suppl. VII, 126; über die gechlorten Derivate des Toluols,

von Beilstein und Kuhlberg CL, 286, CLII, 247.
Toluolbisulfoxyd, untersucht von Otto, Löwenthal und Gruber CXLIX, 101.
Toluolsulfhydrat, Darstellung desselben nach Otto, Löwenthal und Gruber CXLIX, 118.
Toluolsulfosäure. über die Producte derselben durch schmelzendes Kali, von Barth CLII, 91.
Toluolsulfür, untersucht von Otto, Löwenthal und Gruber CXLIX, 116.
Toluylenbromid vgl. Dibromdibenzyl.
Toluylsäure, über eine neue Art der Umwandlung des Toluols zu derselben, von Wurtz Suppl. VII, 126.
Traubensäure, Product der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure nach Heintz CLII, 325; vgl. Paraweinsäure.
Triacetodiamid, untersucht von Gautier CL, 190.
Tribenzotetrureïd, untersucht von Schiff CLI, 193.
Tribenzylamin, über die Zersetzung desselben beim Erhitzen, von Brunner CLI, 133; über einige Zersetzungen desselben, von Rohde CLI, 366; gechlortes Tribenzylamin, untersucht von Berlin CLI, 139.
Tribromdibenzyl, untersucht von Marquardt CLI, 365.
Tribrompseudocumol, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 267.
Trichlorbenzoësäure, Untersuchungen über sie und Derivate derselben, von Beilstein und Kuhlberg CLII, 284.
Trichlorbenzylalkohol, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CLII, 242.
Trichlorhydrin aus Propan dargestellt von Schorlemmer CLII, 160.
Trichlormesitylen, untersucht von Fittig und Hoogewerff CL, 328.
Trichlorphenol, untersucht von Faust CXLIX, 149.
Trichlortoluchinon, untersucht von Borgmann CLII, 249.
Trichlortoluhydrochinon, untersucht von Borgmann CLII, 251.
Trichlortoluol-Chlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 290.
Trichlortoluol-Dichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 299.
Trichlortoluol-Trichlorid, untersucht von Beilstein und Kuhlberg CL, 305.
Triglycolamidsäure, über die Constitution derselben, von Heintz CXLIX, 75.
Trimellithsäure, untersucht von Baeyer Suppl. VII, 40.
Trimethylbenzol: Untersuchungen über das durch Einführung eines Methylatoms in das Xylol entstehende, von Fittig und Laubinger CLI, 257; über das durch successive Einführung von zwei Methylatomen in das Toluol entstehende, von Fittig und Jannasch CLI, 283; über das im Steinkohlentheer enthaltene Trimethylbenzol, von Fittig und Wackenröder CLI, 292.
Trinitrocumol, untersucht von Fittig, Schaeffer und König CXLIX, 328.
Trinitropseudocumol, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 261.
Trisalicylosalicylsäure, untersucht von Kraut CL, 15.
Trisulfammons. Kali, untersucht von Claus und Koch CLII, 343.
Trixylylamin, untersucht von Pieper CLI, 130.
Tyrosin, über die Constitution desselben, von Barth CLII, 96.

U.

Uran, über die Darstellung desselben, von Peligot CXLIX, 128; über Wiederherstellung des salpeters. Uranoxyds aus dem phosphors. Salz und über salpeter-

phosphors. Uranoxyd, von Heintz CLI, 216.
Urethan, über eine neue Bildungsweise desselben, von Bunte CLI, 181.

V.

Valerians. Aethyl, über die Einwirkung des Natriums auf dasselbe, von Wanklyn CL, 21.
Vanadin, Untersuchungen über dasselbe von Roscoe Suppl. VII, 70.
Verbindungen, über eine neue Reihe organometallischer, von Wanklyn CL, 206; über die Einwirkung der Haloïde auf Metallderivate einiger Kohlenstoffverbindungen, von Bunge Suppl. VII, 117.

W.

Wärme: über die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe, von Groshans CLI, 90.
Waizen und Waizenmehl, Untersuchung von ungarischem, von Dempwolf CXLIX, 343.
Wasser: über die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber, von Rundspaden CLI, 606.
Wasserstoff: über das Verhalten desselben zu Palladium, von Graham CL, 353, CLII, 168.
Weinsäure: über die Ueberführung des Benzols in Weinsäure, von Carius CXLIX, 257.

X.

Xylenol (festes) aus Mesitylen erhalten von Fittig und Hoogewerff CL, 331.
Xylidinsäure, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 276.
Xylol: über die Bildung des Xylols aus Styrolen, von Berthelot CXLIX, 341.
Xylylalkohol: über die Amine desselben, von Pieper CLI, 129.
Xylylamin, untersucht von Pieper CLI, 132.
Xylylsäure, untersucht von Fittig und Laubinger CLI, 271.

Z.

Zink: über schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak, von Müller CXLIX, 73, CLI, 213; über basische Verbindungen des Zinkoxyds mit Chromsäure, von Philippona und Prüfsen CXLIX, 92; über einfach-chroms. Zinkoxyd-Ammoniak, von Bieler CLI, 223; über bors. Zinkoxyd-Ammoniak, von Büscher CLI, 234.
Zinkäthyl, über die Darstellung desselben, von Rathke CLII, 220, von Wichelhaus CLII, 321.
Zuckersäure: über die Einwirkung von Acetylchlorür auf Zuckersäureäther und Zuckersäure, von Baltzer CXLIX, 237.

Autorenregister.

B.

Baeyer (A), Berichtigung CLII, 127.

—, über die Mellithsäure Suppl. VII, 1.

—, über das Indol Suppl. VII, 56.

Baltzer (A.), über die Einwirkung von Chloracetyl auf Zuckersäureäther und Zuckersäure CXLIX, 237.

Barth (L.), über die Producte der Oxydation der Toluolsulfosäure durch schmelzendes Kali CLII, 91.

—, über die Constitution der Phloretinsäure und des Tyrosins CLII, 96.

Bauer (A.) und Verson, über die Beziehungen des Amylens zum Terpentinöl CLI, 52.

Beilstein (F.) und Kuhlberg, über die gechlorten Derivate des Toluols CL, 286, CLII, 247.

—, über Di- und Trichlorbenzoësäure CLII, 224.

Berlin (E.), über die Amine des gechlorten Benzylalkohols CLI, 137.

Berthelot (M.), über die Bildung der Homologen des Benzins durch die gegenseitige Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe im freien Zustand CXLIX, 338.

—, über die Vereinigung des Stickstoffs im freien Zustande mit Acetylen und die directe Synthese der Cyanwasserstoffsäure CL, 60.

Berthelot (M.), über die Einwirkung des electrischen Funkens auf das Sumpfgas CL, 160.

—, über die Oxydation der Kohlenwasserstoffe CL, 373.

Biechele (M.), über einige Derivate des Kreosols CLI, 104.

Bieler (L.), einfach-chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak CLI, 223.

Birnbaum (K.), über die Zersetzung des Silberacetats durch Jod und durch höhere Temperatur CLII, 111.

—, über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid CLII, 137.

Borgmann (E.), über Toluchinone CLII, 248.

Brandau (M.), über chlorige Säure CLI, 340.

—, leichte Darstellung von chlorsaurem Baryum CLI, 361.

Brönner (R.), über das Diphenyl CLI, 50.

Brunner (L.), über die Zersetzung des Tri- und Bibenzylamins beim Erhitzen CLI, 133.

Büscher (E.), über borsaures Zinkoxyd-Ammoniak CLI, 234.

Bunge (N.), Einwirkung der Haloïde auf Metallderivate einiger Kohlenstoffverbindungen Suppl. VII, 117.

Bunte (H.), Ueberführung von Harnstoff in Carbaminsäure CLI, 181.

C.

Carius (L.), Constitution der Phenakonsäure und Ueberführung von Benzol in Weinsäure CXLIX, 257.
Chaneel (G.), neue Untersuchungen über den Gährungs-Propylalkohol CLI, 298.
—, über die Aether des Gährungs-Propylalkohols CLI, 304.
Claus (A.), über die Constitution der Sulfammonsäuren und der übrigen sogenannten Schwefelstickstoffkörper CLII, 351.
Claus (A.) und Koch, Beiträge zur Kenntnifs der Schwefelstickstoffsäuren CLII, 336.
Clermont (P. de), über einen neuen, mit dem Caprylalkohol isomeren Alkohol CXLIX, 38.
—, über das Acetochlorhydrin des Octylglycols CLII, 322.

D.

Darling (W. H.), Untersuchungen über Dimethyl CL, 216.
Darmstadt (M.), über das Stickstoffbor CLI, 255.
Darmstaedter (L.), zur Constitution des Epichlorhydrins CLII, 319.
Darmstaedter (L.) und Wichelhaus, über Abkömmlinge des Naphtalins CLII, 298.
Dempwolf (O.), Untersuchung des ungarischen Waizens und Waizenmehls CXLIX, 343.
Dresler (W. F. C.) und Stein, über den Hydroxylharnstoff CL, 242.

E.

Eller (A.), über Naphtol und Carbonaphtolsäure CLII, 275.
Emmerling (A.), über die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefäfse CL, 257.
Emmerling (A.) und Lengyel, über gasförmiges und flüssiges Phosgen Suppl. VII, 101.
Engler (C.), über einige Derivate der Nitrile: Darstellung nitrirter und amidirter Nitrile, Einwirkung von Wasser, von Brom- und Jodwasserstoff CXLIX, 297.
—, über das Kyaphenin CXLIX, 310.

F.

Faust (A.), über Trichlorphenol und Dichlorchinon CXLIX, 149.
Felsko (G.), über die Gummisäure und deren Verbindungen CXLIX, 356.
Fittig (R.), über die Existenz des normalen Propylalkohols CXLIX, 318.
Fittig (R.) und Hoogewerff, über einige neue Abkömmlinge des Mesitylens CL, 323.
Fittig (R.) und Jannasch, über das Trimethylbenzol, welches durch successive Einführung von zwei Methylatomen in das Toluol entsteht CLI, 283.
Fittig (R.) und Laubinger, über das Trimethylbenzol, welches durch Einführung eines Methylatoms in das Xylol entsteht CLI, 257.
Fittig (R.) und Mielck, Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin CLII, 25 (vgl. 256).
Fittig (R.), Schaeffer und König, über das Propylbenzol und Propyltoluol CXLIX, 324.
Fittig (R.) und Wackenroder, über das im Steinkohlentheeröl enthaltene Trimethylbenzol CLI, 292.
Friedel (C.), über das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform CXLIX, 96.
Fuchs (A.), über die Aequivalentbestimmung des Albumins CLI, 372.

G.

Gal (H.), über ein Homologes des Borneocamphers CL, 374.
Gautier (A.), über die Carbylamine CXLIX, 29.
—, über das Isopropylcarbylamin und das Isopropylamin CXLIX, 155.
—, über die Producte der Oxydation der Carbylamine CXLIX, 311.
—, über die Einwirkung der organischen Säuren auf die Nitrile der Reihe der fetten Säuren CL, 187.
—, über die Einwirkung der Säuren auf die Carbylamine CLI, 239.
—, über das Butylcarbylamin CLII, 221.
Gloeckner (W.), über eine neue Bildung von Monobromessigsäure Suppl. VII, 107.
Gore (G.), über einige Eigenschaften der Fluorwasserstoffsäure CLI, 128.
Graebe (C.), über Naphtalin CXLIX, 1.
Graham (Th.), über das Verhalten des Wasserstoffs zu Palladium CL, 353.
—, weitere Beobachtungen über das Hydrogenium CLII, 168.
Grimaux (E.) und Ruotte, über das Sassafrasöl CLII, 88.
Groshans (J. A.), über die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe CLI, 90.
Groth (P.), Notiz über das schwefelsaure Amarin CLII, 122.
Gruber (A.) und Otto, vgl. Otto und Gruber.
Gruber (A. v.), Otto und Löwenthal, vgl. Otto, Löwenthal und Gruber.

H.

Hautefeuille (P.) und Troost, vgl. Troost und Hautefeuille.
Heintz (W.), über die Constitution der Triglycolamidsäure CXLIX, 75.
—, über eine neue Bildungsweise des Glycocollamids und über die Constitution des Harnstoffs CL, 67.
—, Notiz über Wiederherstellung des salpetersauren Uranoxyds aus dem phosphorsauren Salz und über salpeterphosphorsaures Uranoxyd CLI, 216.
—, Traubensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Glycoxylsäure, Producte der Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure CLII, 325.
Henry (L.), über eine neue Bildungs- und Darstellungsweise der Nitrile CLII, 148.
Hermann (Th.), über die Producte der Einwirkung chloriger Säure auf Naphtalin CLI, 68.
Hesse (O.), über Rhoeadin und Rhoeagenin CXLIX, 35.
Heufser (W.), neue Bildungsweise der Aethylschwefelsäure CLI, 249.
Hoogewerff (S.) und Fittig, vgl. Fittig und Hoogewerff.
Horsford (E. N.), über den Fluorgehalt des menschlichen Gehirns, CXLIX, 202.
Hübner (H.) und Petermann, Ueberführung der Benzoësäure in Anthranilsäure und Salicylsäure CXLIX, 129.
—, über die Vertretbarkeit der Amidogruppe durch Wasserstoff CXLIX, 148.

J.

Jannasch (P.) und Fittig, vgl. Fittig und Jannasch.

K.

Koch (S.) und Claus, vgl. Claus und Koch.

König (J.), Fittig und Schaeffer, vgl. Fittig, Schaeffer und König.
Kolbé (H.), chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate CL, 339.
Kraut (K.), über Salicylverbindungen CL, 1.
—, über den Perubalsam CLII, 129.
Kuhlberg (A.) und Beilstein, vgl. Beilstein und Kuhlberg.

L.

Ladenburg (A.) und Wichelhaus, über die Einwirkung des Broms auf Aether CLII, 163.
Laubinger (K.) und Fittig, vgl. Fittig und Laubinger.
Lengyel (B.) und Emmerling, vgl. Emmerling und Lengyel.
Liebén (A.), Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers CL, 87.
—, über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Butylen CLI, 121.
—, Bemerkung zu Herrn Linnemann's Notiz über Umwandlung von Buttersäure in normalen primären Butylalkohol u. s. w. CLII, 360.
Liebig (J. v.), eine neue Methode der Brodbereitung CXLIX, 49.
Linnemann (E.), über die Umwandlung des Aethylalkohols in Isopropylalkohol CL, 370.
—, Umwandlung der Gährungsbuttersäure in normalen primären Butylalkohol und in gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol CLII, 127.
Löwenthal (J.), Otto und Gruber, vgl. Otto, Löwenthal und Gruber.
Lossen (H.), über die Oxalohydroxamsäure CL, 314.
Lossen (W.), eine Bemerkung zu Kraut's dritter Mittheilung über das Atropin CXLIX, 255.

M.

Malin (G.), Notiz über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure CLII, 109.
Maly (R. J.), Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. Jul. Duvernoy „über die Pimarsäure und ihre Modificationen" CXLIX, 244.
Marasse (S.), Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheerkreosot CLII, 59.
Marignac (C.), über die latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks CXLIX, 351.
Marquardt (L.), über die Bromsubstitutionsproducte des Dibenzyls CLI, 362.
Matthiessen (A.), über die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte Suppl. VII, 59.
Matthiessen (A.) und Wright, über die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte Suppl. VII, 63.
Metzner (R. A.), über phosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak CXLIX, 66.
Meyer (R. E.), zur Kenntnifs des Indiums CL, 137.
Mielck (W. H.) und Fittig, vgl. Fittig und Mielck.
Müller (C.), Synthese der Paramonochlorbenzoësäure CLI, 244.
Müller (F. v.), über den Kaligehalt der Asche einiger Holzpflanzen in Australien CXLIX, 62.
Müller (G.), über Verbindungen der Sulfate des Cadmiums und Zinks mit Ammoniak CXLIX, 70.
—, weitere Mittheilungen über Verbindungen des Zinksulfats mit Ammoniak CLI, 213.

N.

Naumann (A.), über das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter ver-

schiedenen Umständen und dessen Ursachen CLI, 145.
Noeldecke (A.), neue Synthese der Bernsteinsäure CXLIX, 224.
—, über eine neue Ketonsäure, die Acetylopropionsäure CXLIX, 228.

O.

Otto (R.), über das Verhalten des Chondrins beim Kochen mit Schwefelsäure und Barytwasser CXLIX, 119.
—, über die Gänsegalle und die Chenotaurocholsäure CXLIX, 185.
Otto (R.) und Gruber, über Sulfobenzid und zwei isomere Bichlorsulfobenzide CXLIX, 174.
Otto (R.), Löwanthal und Gruber, über Tolnolbisulfoxyd und Toluolsulfür CXLIX, 101.

P.

Pasternack (E.), über das Verhalten der Borsäure zum Kupferoxyd und über borsaures Kupferoxyd-Ammoniak CLI, 227.
Paterno (E.), über das zweifachgechlorte Aldehyd CXLIX, 371.
—, über die Einwirkung des Zinkäthyls auf das zweifach-gechlorte Acetal CL, 134.
—, über das dreifach-gechlorte Acetal und die Bildung des Chlorals CL, 253.
—, über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf das Chloral CLI, 116.
Peligot (E.), über die Darstellung des Urans CXLIX, 128.
Perkin (W. H.), über Butyrosalicylwasserstoff und Buttersäure-Cumarsäure CL, 81.
Petermann (A.) und Hübner, vgl. Hübner und Petermann.
Philippona (H.) und Prüfsen, über basische Verbindungen des Zinkoxyds mit Chromsäure CXLIX, 92.
Pieper (O.), über die Amine des Xylylalkohols CLI, 129.
Pierre (J.) und Puchot, über Gährungs-Propyl- und -Butylalkohol und Derivate derselben CLI, 299.
Prüfsen (J.) und Philippona, vgl. Philippona und Prüfsen.
Puchot (E.) und Pierre, vgl. Pierre und Puchot.
Purgold (Th. v.), über den Chlorschwefelsäureäther CXLIX, 124.

R.

Rad (A. v.), Untersuchungen über Phloron und Cresol und einige ihrer Derivate CLI, 158.
Rathke (B.), Beiträge zur Kenntnifs des Selens CLII, 181.
—, Notiz über die Darstellung von Zinkäthyl CLII, 220.
Reynolds (J. E.), über die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung CL, 225.
Rhode (W.), über einige Zersetzungen des Tribenzylamins CLI, 366.
Rommier (A.), über die Bildung der Phenole bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher CLII, 125.
Roscoe (H. E.), Untersuchungen über Vanadin Suppl. VII, 70.
Rossel (A.), Beiträge zur Kenntnifs des Anisaldehyds CLI, 25.
Rundspaden (A.), über die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber CLI, 306.
Ruotte (J.) und Grimaux, vgl. Grimaux und Ruotte.

S.

Schaeffer (C.), Fittig und König, vgl. Fittig, Schaeffer und König.
Schaeffer (L.), über isomere Naphtole und einige Derivate derselben CLII, 279.

Schaeffer (L.), über krystallisirtes Algarothpulver und Antimonoxychlorür CLII, 314.
Schiff (H.), Untersuchungen über Sulfinderivate CL, 196.
—, über condensirte Harnstoffe CLI, 186.
Schorlemmer (C.), über die Derivate des Propans CL, 209, CLII, 159.
—, über Octylverbindungen CLII, 152.
Senhofer (C.), über die Sulfoxybenzoësäure CLII, 102.
Socoloff (N.), über die Milchsäure aus β-Jodpropionsäure CL, 167.
Städeler (G.), über eine neue Bildungsweise der Nitroprussside CLI, 1 (vgl. CLII, 256).
Stein (R.) und Dresler, vgl. Dresler und Stein.
Stenhouse (J.), über die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze CXLIX, 247.
—, über einige Varietäten der Orseille-Flechte und daraus erhaltene Producte CXLIX, 288.
Streckei (A.), über die Identität der s. g. Abietinsäure und der Sylvinsäure (Erwiederung auf Hrn. Maly's Bemerkungen) CL, 131.

T.

Thorpe (T. E.), über das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Chromoxychlorids CXLIX, 161.
—, Aschenbestandtheile eines kranken Orangenbaumes (Citrus Aurantium) CXLIX, 163.
Troost (L.) und Hautefeuille, über einige Eigenschaften der Cyansäure CL, 135.

V.

Verson (E.) und Bauer, vgl. Bauer und Verson.

W.

Wackenroder (B.) und Fittig, vgl. Fittig und Wackenroder.
Wanklyn (J. A.), Untersuchungen über die Aether CXLIX, 43.
—, über die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther CL, 21.
—, über Natrium- und Kaliumäthylat CL, 200.
—, über eine neue Reihe organometallischer Verbindungen CL, 206.
Wichelhaus (H.), über die Ketonsäuren CLII, 257.
—, zur Kenntnifs der Constitution der Naphtalinderivate CLII, 311.
—, Darstellung des Zinkäthyls CLII, 321.
Wichelhaus (H.) und Darmstaedter, vgl. Darmstaedter und Wichelhaus.
Wichelhaus (H.) und Ladenburg, vgl. Ladenburg und Wichelhaus.
Wislicenus (J.), über die Beta-Oxybuttersäure CXLIX, 205.
—, synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$ CXLIX, 215.
Wöhler (F.), Vorkommen des Laurits im Platinerz von Oregon CLI, 374.
Wolff (J. G.), über einige an den Propylphycit sich anschliefsende Körper CL, 28.
Wright (C. R. A.) und Matthiessen, vgl. Matthiessen und Wright.
Wurtz (A.), über die Synthese eines neuen, mit dem Butylen isomeren Kohlenwasserstoffs, des Aethylvinyls CLII, 21.
—, Untersuchungen über die sauerstoffhaltigen Basen : Ueber ein Homologes und ein Isomeres des Cholins Suppl. VII, 88; über die Einwirkung des chlorwasserstoffsauren Glycols auf das Toluidin Suppl. VII, 91.
—, Synthese aromatischer Säuren Suppl. VII, 124.

Z.

Zincke (Th.), Untersuchung des ätherischen Oels in den Früchten von Heracleum Spondylium L. CLII, 1.

Zinin (N.), über einige Thatsachen zur Vervollständigung der Kenntnifs der Körper der Stilbilreihe CXLIX, 374.

Ausgegeben am 18. December 1869.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

RETURN TO CIRCULATION DEPARTMENT
202 Main Library
4733

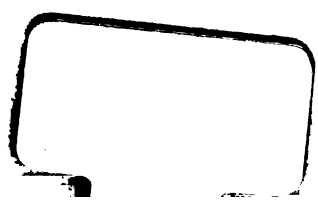
LOAN PERIOD 1	2	3
HOME USE		
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

RENEWALS AND RECHARGES MAY BE MADE 4 DAYS PRIOR TO DUE DATE.
LOAN PERIODS ARE 1-MONTH, 3-MONTHS, AND 1-YEAR.
RENEWALS: CALL (415) 642-3405

DUE AS STAMPED BELOW

LIBRARY USE ONLY
MAR 0 8 1990
CIRCULATION DEPT.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

FORM NO. DD6, 60m, 1/83